

ZUR HALOGENAKTIVIERUNG IM DELIQUESZENTEN
AEROSOL UND IN SALZPFANNEN

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
SERGEJ BLEICHER
aus Almaty

Bayreuth
2012

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Cornelius Zetzsch
Prof. Dr. Roland von Glasow

Gutachter der Verteidigung: Prof. Dr. Thomas Foken (Vorsitzender)
Prof. Dr. Cornelius Zetzsch
Prof. Dr. Roland von Glasow
Prof. Dr. Birgit Weber
Prof. Dr. Andreas Held

Datum der Verteidigung: 20.12.2012

Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt die weltweit ersten Messungen der Halogenaktivierung mit direkter Beobachtung der Halogenoxide BrO, ClO und OClO unter kontrollierten Bedingungen eines Laboratoriums. Dazu wurde die an Forschungsstelle für atmosphärische Chemie vorhandene Teflon-Umweltkammer mit einem Sonnensimulator für troposphärisches Licht und diverser Sensorik ausgestattet. Zusätzlich wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Heidelberg ein Langpfad-DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) installiert. In diesem Aufbau wurden zwei Arten von Experimenten durchgeführt: mit künstlichem Meerwasseraerosol und mit Salzpflanzen. Nachgewiesen wurde ein starker Einfluss der Stickoxide auf die Aktivierung der Halogene, so dass in Extremfällen das Bromid und das Chlorid komplett freigesetzt wurde, was Mischungsverhältnisse von bis zu 17 ppb OClO, 6 ppm ClO und 1.5 ppb BrO führte. Zur eingehenden Untersuchung der Resultate wurden Modelle eingesetzt: das eigens für die Salzpflanzenexperimente angefertigte HALOBOX-Modell und das CAABA/MECCA-Modell für Aerosolexperimente. Durch die Anpassung des CAABA/MECCA-Modells an die Rahmenbedingungen der Umweltkammer, kann dieses nun die Beobachtungen hinreichend wiedergeben und über unbekannte Größen wie pH-Wert oder die Konzentration von Halogenionen Aufschluss geben. In den Experimenten mit Salzpflanzen wurden Mischungsverhältnisse von bis zu 6 ppb BrO beobachtet. Dort wurde eine Korrelation der Bromaktivierung zur relativen Luftfeuchte nachgewiesen. Untersucht wurden auch die einleitenden Mechanismen der Aktivierung, die bereits bei Dunkelheit ablaufen. Hier wirkt Ozon als auslösende Spezies.

Abstract

This work presents the world's first measurements of halogen activation with direct observations of the halogen oxides BrO, ClO and OClO under controlled conditions of a laboratory. To do so a solar simulator with tropospheric light and various sensors were installed to the existing smog chamber at the Atmospheric Chemistry Research Laboratory. Additionally a long path DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) was installed in a cooperation with the University of Heidelberg. Two kinds of experiments were carried out in this set-up: on artificial sea spray and on salt pans. An high impact of nitrogen oxides on the halogen activation was found, so that a total activation of bromide and chloride was observed in some cases. Gas phase mixing ratios up to 17 ppb OClO, 6 ppb ClO und 1.5 ppb BrO were found. For detailed result analysis models were used. The HALOBOX-model was written within this work to analyse the gas-phase chemistry of the saltpan experiments and hydrocarbons, while the adapted CAABA/MECCA-model was used to analyse the aerosol experiments. The experiments with salt pans show a correlation of bromide activation with relative humidity, where mixing ratios 6 ppb BrO were observed. The initial processes of the halogen activation were investigated as well, ozone was found to be a major trigger here.

Danksagung

Ich danke Herrn Zetzsch herzlich für das Betreuen dieser Arbeit und den regen Gedankenaustausch. Auch wäre diese Arbeit ohne die tägliche Unterstützung durch die technischen Angestellten Ulli Krüger, der dies leider nicht mehr lesen kann, und Agnes Bednorz so nicht möglich gewesen. Bedanken möchte ich mich bei Frank Siekmann für die Einweisung an die Geräte, Joelle Buxmann für die vielen Wochenendeinsätze, bei Natalja Balzer für die aktive Zusammenarbeit und bei Matthias Sörgel für die HONO-Messung zur später Stunde kurz vor Heiligabend. Gerhard Küfner danke ich für seine Hilfsbereitschaft. Ein besonderer Dank gilt Rolf Sander, der geduldig auf alle meine technischen Fragen bezüglich des Modells eingegangen ist. Roland von Glasow danke ich für die guten Verbesserungsvorschläge. Meinem Schwiegervater Kurt Huhle und Ulla Heise danke ich für das Korrekturlesen. Weiterhin möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet haben und mit Rat und Tat zur Hilfe standen. Im bewussten Gedächtnis sind mir verblieben: Wolfgang Behnke, Kathrin Benzing, William Bloss, Thomas Braun, Ivan Donkin, Andrej Einhorn, Udo Frieß, Svea Haller, Bärbel Hähnle, Lei Han, Uwe Hell, Andreas Held, Stefan Huber, Stefan Gonser, Hinrich Grothe, Michael Groll, Karsten Kotte, Heinz Krejtschi, Ines Mulder, Gerhard Müller, Johannes Ofner, Wolf Palm, Ulrich Platt, Hans Richter, Thera Riedel, Harald Saathoff, Tobias Sattler, Stefan Schmitt, Thomas Seidler, Holger Sihler, Joel Thornton, Ingeborg Vogler und Julian Wittmer.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Radikalchemie der unteren Troposphäre	5
3. Experimenteller Aufbau , Methoden und Werkzeuge der Datenanalyse	13
3.1. Aufbau der Teflonkammer im Kältelabor	13
3.1.1. Aufbau und Betrieb des Sonnensimulators	13
3.1.2. Nullluftversorgung der Kammer	16
3.1.3. Instrumente zur Ozonmessung	17
3.1.4. Instrumente zur Messung der Stickoxide	17
3.1.5. Gaschromatographie	18
3.1.6. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie	21
3.1.7. Messung der Aerosol-Teilchengröße	23
3.1.8. Messung der Salpetrigen Säure	24
3.1.9. Chemisch ionisierendes Massenspektrometer	24
3.1.10. Sensorik der Teflonkammer	25
3.2. Angewandte Methoden	26
3.2.1. Radical Clock: eine Methode zur indirekten Messung von OH- und Cl-Radikalen	26
3.2.2. Verdünnungskorrektur, Wandsenken und -quellen	29
3.2.3. Die Salzpflanze und deren Aufhängung in der Teflonkammer	30
3.2.4. Erzeugung des Aerosols	31
3.2.5. Datenaufzeichnung	32
3.3. Modellbildung	32
3.3.1. Das Gasphasenmodell HaloBox	33
3.3.2. CAABA/MECCA	35
4. Licht des Sonnensimulators und die Molekülphotolyse	37
4.1. Der aktinische Photonenfluss	37
4.1.1. Cl ₂ -Aktinometrie	38
4.1.2. Intensitätsverlust durch Abbrand der Lampen	40
4.1.3. Das Lichtspektrum des Sonnensimulators	41
4.2. Mögliche Fehlerquellen	41
4.3. Berechnung der Photolysefrequenzen	42
5. Experimente	49
5.1. Vorexperimente und Methodenvalidierung	49
5.1.1. Wandsenken und -quellen	49
5.1.2. Vorexperimente zur Radical-Clock-Methode	53
5.1.3. NO ₂ -Vergleich des Ecophysics CLD 88p zum DOAS-Instrument	53

5.1.4.	Fazit der Vorversuche	54
5.2.	Halogenaktivierung im Aerosol	55
5.2.1.	Experimente in einer Nullluft-Atmosphäre	55
5.2.2.	Experimente in einer mit Stickoxiden belasteten Atmosphäre . .	56
5.2.3.	Messung von OH und Cl - Experimente mit Kohlenwasserstoffen	60
5.2.4.	Experimente mit Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden	62
5.2.5.	Chlorfreisetzung aus Auftausalz	62
5.2.6.	CIMS-Messungen	64
5.3.	Halogenaktivierung in Salzpflanzen	66
6.	Diskussion	73
7.	Schlussfolgerungen	87
A.	Anhang	89
A.1.	Tabellarische Übersicht der Experimente	89
A.2.	Mathematica Script zur OH/Cl-Auswertung	96
A.3.	Mathematica Script zur OH/Cl/Br-Auswertung	97
A.4.	Die anorganischen Reaktionen des HaloBox Modells	100
A.5.	Die Reaktionen des CAABA/MECCA-Modells	104
	Literaturverzeichnis	157

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$[A]_t$	Der zeitliche Verlauf der Konzentration eines Stoffes A (Moleküle · cm ⁻³)
$[\dot{A}]_t$	Das zeitliche Differential von $[A]_t$
A/D-Wandler	Analog zu Digital Wandler
CAABA/MECCA	Ein Chemiemodell mit Behandlung der Flüssig- und Gasphase
CIMS	Chemical Ionisation Mass Spectroscopy
c_v, c_p	spezifische Wärme bei konstantem Volumen und Druck
DOAS	Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie
DMB	2,2-Dimethylbutan
Facsimile	Programmiersprache zum Lösen von zeitlichen Differentialgleichungen
fwg	Flüssigwassergehalt des Aerosols
GC/FID	Gaschromatographie mit Flammen-Ionisations-Detektor
GOME-2	DOAS-Instrument des MetOp-Satelliten
$h\nu$	Photon der Frequenz ν
HALOBOX	ein Gasphasenmodell mit Halogen- und Kohlenwasserstoffchemie
HID	Helium-Ionisations-Detektor
HMI	Hydrargyrum Medium-arc Iodide lamp
HO _x	OH, HO ₂
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$J(X)$	Photolyserate eines Stoffes X
KW	Kohlenwasserstoffe
lg	Logarithmus zur Basis 10
M	Inerter Stoßpartner zur Erhaltung des Impulssatzes
MCM	Master Chemical Mechanism - ein Kohlenwasserstoffmodell
N_A	Avogadro Zahl
NO _x	Stickoxidgruppe: NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅
p	Druck
PAN	Gruppe der Peroxyacetylnitrate
PFH	Perfluorhexan
ppm, ppb, ppt	parts per million, billion, trillion: Volumenmischungsanteil von 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁹ , 10 ⁻¹²
R	Gaskonstante oder org. Rest
R_L	spezifische Gaskonstante trockener Luft (287 J/kg/K)
RCM	Radical Clock Method - eine indirekte Messmethode für OH- und Cl-Radikale
SCIAMACHY	DOAS-Instrument des Envisat Satelliten
SOA	Secondary Organic Aerosol
STARsci	Ein Strahlungstransportmodell
T	Temperatur in Kelvin
TMB	2,2,4,4-Tetramethylbutan
TUV	Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model
UV	Ultraviolett
VC	Vertikale Säule (engl. Vertical Column) eines Stoffes vom Satelliten aus gesehen
VE-Wasser	Voll entsalztes Wasser durch Ionentauscher
Vis	Sichtbares Licht
VOC/VOX	Volatile Organic Compounds / Halogenated Volatile Organic Compounds
X	Halogene: Cl, Br, I

1. Einleitung

Die Atmosphäre ist eine Gashölle, welche die Erde aufgrund der Schwerkraft umgibt. Ihre wichtigsten Bestandteile sind die stabilen Gase N_2 und O_2 , hinzu kommen Wasserdampf, Argon, Kohlendioxid, Methan, Ozon und viele weitere Spurengase. Sie ist durch ihr Temperaturprofil gegliedert (Abb. 1.1). Die Troposphäre ist der untere Teil der Atmosphäre, sie

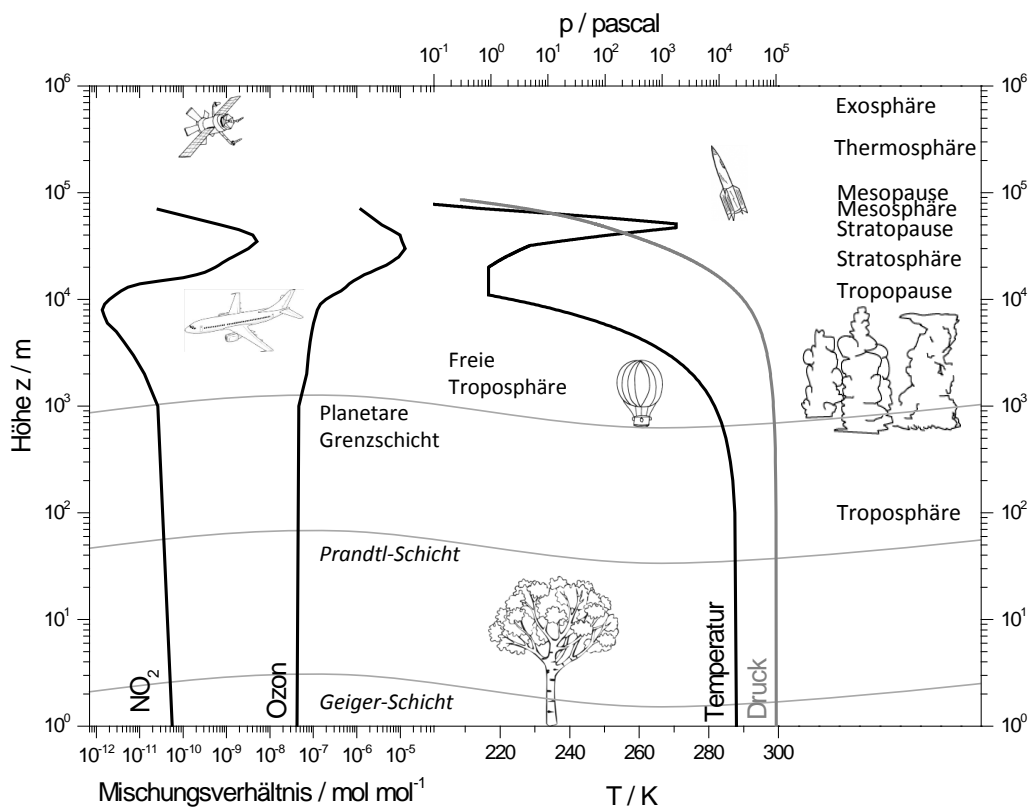


Abbildung 1.1.: Gliederung der Atmosphäre. Temperatur und Druck folgen der US-76 Standardatmosphäre [61]. Ozon- und NO_2 -Profile sind dem Strahlungstransportmodell StarSci entnommen [122]

wird turbulent durchmischt und weist ein Temperaturgefälle von etwa -6.5 °C/km auf. Ihre untersten 1000 m werden häufig als *planetare Grenzschicht* bezeichnet, die in regem Austausch mit der Erdoberfläche steht. Dort kommt es oft, insbesondere nachts und in den Morgenstunden, zu sogenannten inversen Wetterlagen, die durch einen positiven Gradienten der potentiellen Temperatur ($d\Theta/dz = d[T \cdot (p_0/p)^{R_L/c_p}]/dz > 0$) definiert sind. Inverse Wetterlagen unterbinden thermisch den vertikalen Austausch, sodass dort

durch den Erdboden induzierte, chemische Prozesse intensiv ablaufen.

Ein wichtiges Spurengas der Atmosphäre ist Ozon, welches das Leben in der planetarische Grenzschicht schützt, indem es UV-Strahlung in der Stratosphäre [53, 171] absorbiert [39]. Die Beiträge zur Aufklärung des Ozonabbaus durch anthropogen freigesetzte Halogene von P. J. Crutzen, M. J. Molina und F. S. Rowland [z. B. 65, 66] wurden 1995 mit dem Nobelpreis geehrt und stellen ein herausragendes Beispiel eines durch Forschung vorhergesagten Phänomens dar, welches erst Jahre später tatsächlich beobachtet wurde. Auch in der Troposphäre ist der Ozonhaushalt eng an die Luftchemie gekoppelt, und aus dem Verlauf seiner Konzentration kann auf andere Stoffe zurückgeschlossen werden. Erste Langzeitmessungen des troposphärischen Ozons fern menschlichen Einflusses wurden im Rahmen des Internationalen Geophysikalischen Jahres 1957-58 durch die Expedition der britischen Royal Society auf der Halley Research Station, Antarktis, durchgeführt. Die dort beobachteten kurzzeitigen Ozoneinbußen bis unter 5 ppb wurden als Messfehler abgetan [170]. Erst Dekaden später wurde dieses Phänomen eingehender untersucht, zunächst in der Arktis [19, 160, 194, 117] und ab 1992 in der Antarktis [142, 125, 81]. Barrie et al. stellten erstmals den Zusammenhang zwischen den Ozoneinbußen und erhöhter Konzentration von Brom im Aerosol her (Abb. 1.2) und lieferten damit eine mögliche Erklärung für das rätselhafte Phänomen. Die Hypothese eines katalytischen Ozonabbaus

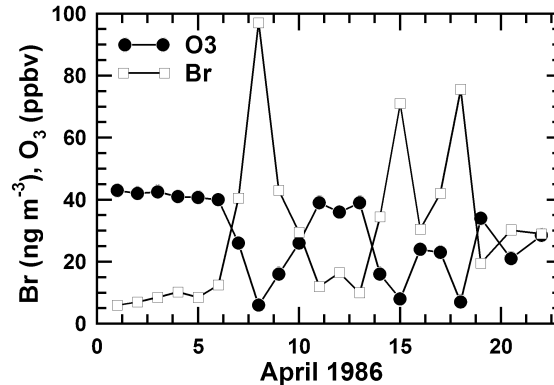


Abbildung 1.2.: Die erste veröffentlichte Studie zur Antikorrelation von $[O_3]_t$ und $[Br]_t$ in der Grenzschicht, gemessen bei Alert, Kanada [19]. Gezeigt ist der filterbare Bromgehalt in Aerosolpartikeln.

durch Brom- oder allgemeiner Halogenradikale konnten zahlreiche weitere Studien bestätigen [u.a. 99, 125]. So wurden erhöhte Mengen von bis zu 30 ppt BrO und ein damit eingehender Ozonverlust in der polaren Troposphäre nachgewiesen [205]. Satellitengestützte Fernerkundungsmessungen des GOME-2 und des SCIAMACHY-Instruments zeigen großräumige Bromoxid-Verteilungen in Küstenregionen im polaren Frühjahr (Abb. 1.3) [212, 163, 100].

Während die Halogene der oberen Atmosphäre anthropogener Herkunft sind, dominie-

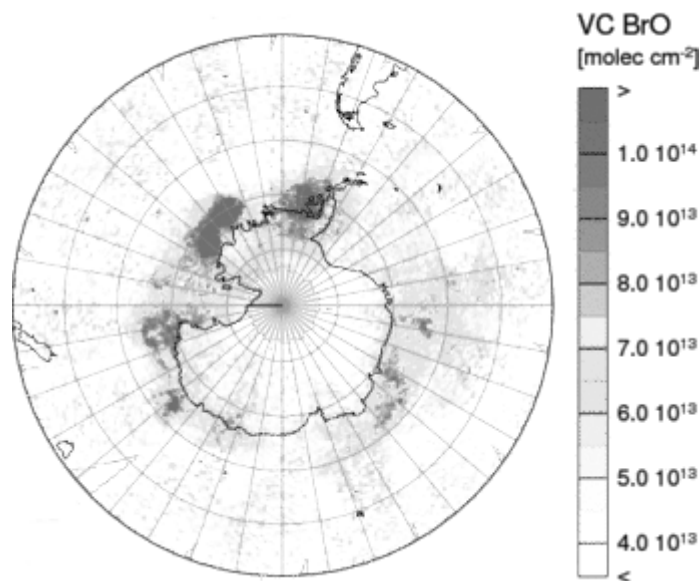


Abbildung 1.3.: Vertikale Säulendichten von BrO im antarktischen Frühjahr (25.9.2011), gemessen durch das GOME-2-Instrument [164]

Tabelle 1.1.: Ionenkonzentration im Meerwasser [114, 4]

Spezies	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Ca ⁺⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	I ⁻
Konzentration (mmol/l)	550	470	28	10	10	2	0.85	10 ⁻³

ren in der unteren Atmosphäre natürliche Einträge, z.B. aus Meerwasser (Tab. 1.1). Dabei ist die Aktivierung der Halogene, also ihre Überführung aus einem Ion der wässrigen Phase in ein Radikal der Gasphase, nicht auf die polaren Küstenregionen beschränkt. Innerhalb der Kontinente konnten, vor allem in ariden Gebieten Salzböden und Salzseen, wie sie Abbildung 1.4 zeigt, und insbesondere auf den Salzseen in Namibia, Botswana [48] und am Salar de Uyuni, Bolivien [107] aktive Halogenspezies beobachtet werden. So wurden am Salar de Uyuni, trotz des weltweit niedrigst bekannten Bromid- zu Chlorid-Verhältnisses (10^{-4}), bis zu 20 ppt BrO gemessen [107], was wahrscheinlich mit dem niedrigen pH-Wert (5-7) [102] zusammenhängt. Weiterhin ist aus Feldmessungen bekannt, dass der Mechanismus in Regionen mit hohen NO_x-Konzentrationen einen anderen Pfad als in polaren Breiten nimmt, dort entstehen eher halogenierte Stickoxide [204]. Auch ist die Entstehung von toxischen Gasen wie Phosgen durch aktives Chlor bekannt [221, 222]. Der Mechanismus der Halogenaktivierung, insbesondere unter Einfluss von äußeren Faktoren wie pH, NO_x-Konzentration oder Kohlenwasserstoffe, ist Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion und wird durch die vorliegende Arbeit weiter erhellt. Rückschlüsse auf eine mögliche Aktivierung in schwerlich messbaren Situationen, wie etwa bei anthropogenen Einträgen von NaCl als Streusalz, sollen so, durch Messungen



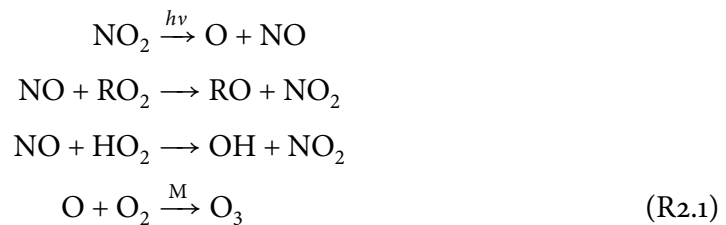
Abbildung 1.4.: Durch Salze beeinflusste Böden [196]

von pH und NO_x abschätzbar werden.

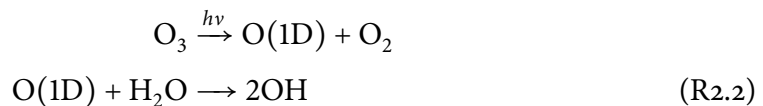
Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Projekts "HALOPROC" (HALOgenation PROCesses in the environment, atmosphere and soil) durchgeführt und stellt mit Labormessungen einen Beitrag zur Forschung über den Austausch des Bodens mit der Atmosphäre. Ziel ist, die troposphärischen Bedingungen in einer Kammer nachzustellen und unter kontrollierten Bedingungen die Halogenaktivierung aus Aerosol und Salzböden zu beobachten. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie sollen die entstehenden Halogenoxide BrO , OClO , ClO und IO beobachtet werden. Diese Messungen sollen mit Modellläufen verglichen werden und so Unterschiede zum bisher bekannten Wissen aufzeigen.

2. Radikalchemie der unteren Troposphäre

In der Troposphäre findet, trotz des Mangels an UV-Licht, eine reichhaltige Radikalchemie statt. Ausgangsstoffe sind Stickoxide, die in Verbrennungen entstehen [220], und Ozon, das seine natürliche Quelle in der Stratosphäre hat, tatsächlich jedoch stark anthropogen beeinflusst ist [79]. So führen die Photolyse und die Regenerierung von NO_2 an Peroxyl-Radikalen zu einer Ozonproduktion:



Je nach Sonneneinstrahlung liegt die Lebensdauer von Ozon in der Troposphäre bei etwa 22 Tagen [198]. Bei Wellenlängen unter 340 nm [133] kann aus der Ozonphotolyse das elektronisch angeregte Sauerstoffatom $\text{O}(1\text{D})$ entstehen, welches genügend Energie zur Aufspaltung des Wassermoleküls in zwei Hydroxylradikale hat [74]:



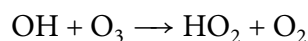
Das Hydroxylradikal entsteht ebenfalls bei der Photolyse der salpetrigen Säure [63, 40]:



dabei ist die troposphärische Senke der Stickoxide die Salpetersäure [14]:



OH wiederum kann einerseits durch die Reaktion mit Ozon und die Selbstreaktion höher oxidiert werden [13, 10]

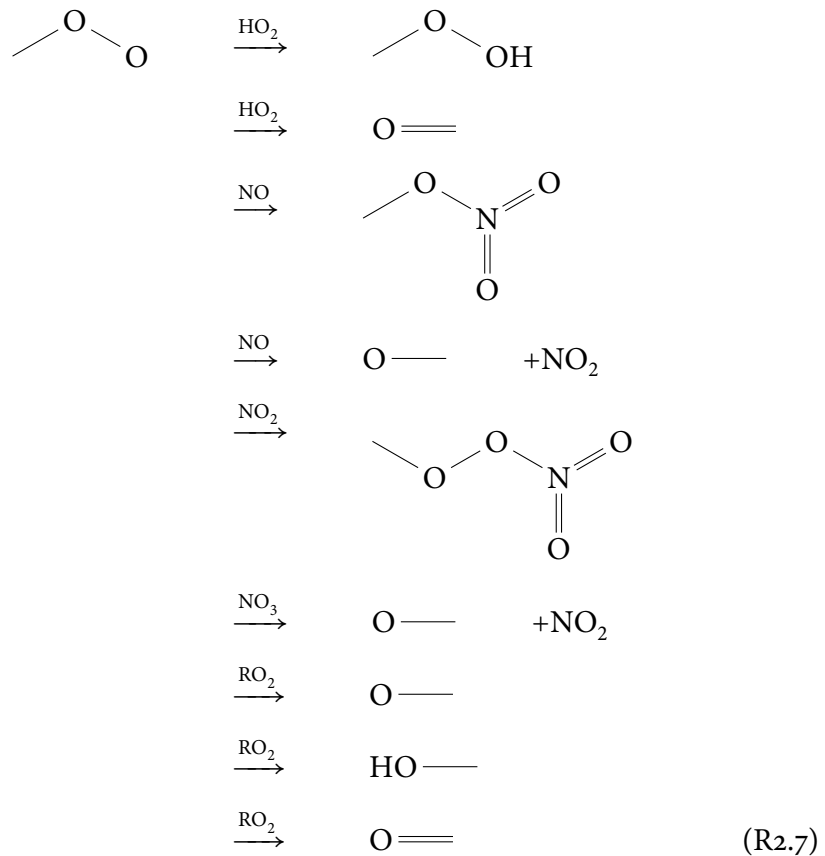




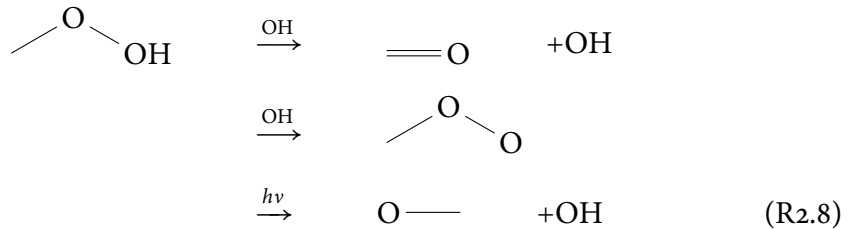
und andererseits den Abbau von Kohlenwasserstoffen (KW) initiieren [127, 6]:



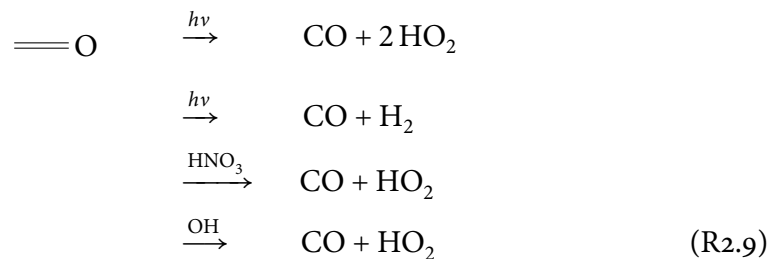
Nach Abstraktion des Wasserstoffs werden Kohlenwasserstoffe auch gegenüber weniger reaktiven Molekülen angreifbar. So entsteht in Abhängigkeit der Randbedingungen ein verzweigter Abbau bis hin zu Kohlenmonoxid. Die Abbaukette ist derart mannigfaltig, dass eine detaillierte und übersichtliche Darstellung derselben nur an kleinen Molekülen wie Methan möglich ist [183]:



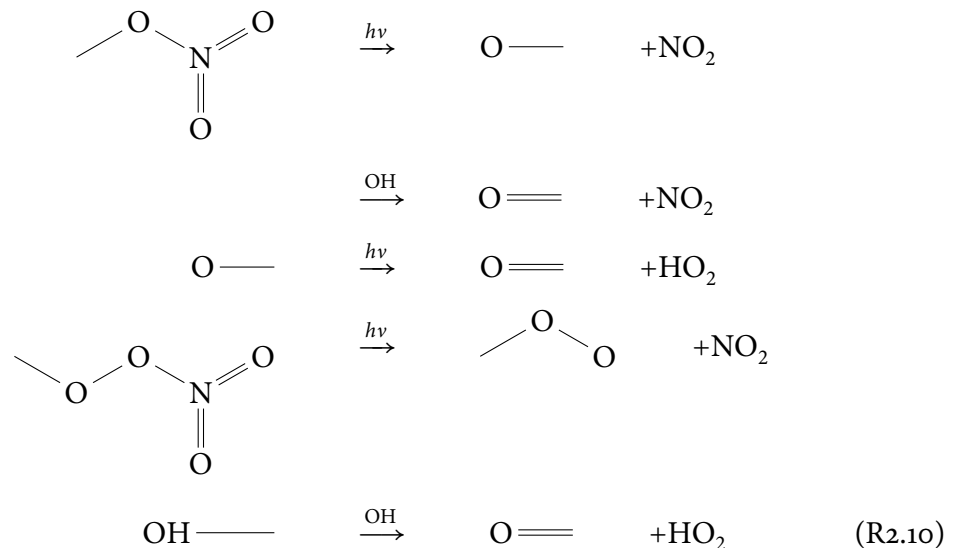
Unter typischen Bedingungen, wie sie abseits der Städte herrschen, ist die schnellste Reaktion die mit OH zum Methylhydroperoxid, welches in nochmaliger Reaktion mit OH, unter anderen Produkten, den Formaldehyd erzeugt:



Das Formaldehyd ist die letzte organische Substanz der Abbaukette:

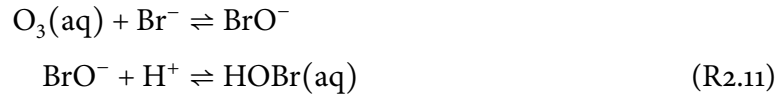


Zur Vollständigkeit zeigt R2.10 den Rest der Abbaustruktur:

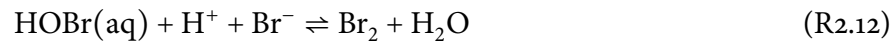


Der gezeigte Mechanismus gilt in komplexerer Form auch für höhere VOC. Bei einigen ungesättigten Stoffen kann die Oxidation zur Senkung des Dampfdrucks und damit zur Kondensation führen, was dann zum Aerosolwachstum beiträgt (siehe z.B. Ofner et al. [148] und die darin zitierte Literatur).

Zu den genannten Reaktionen kommen in maritimen Gebieten Halogenradikale hinzu. Die Halogenaktivierung kann durch eine Reaktion des in wässriger Phase gelösten Ozons mit Bromid [92] eingeleitet werden:



HOBr(aq) rekombiniert in saurem Milieu mit Bromid zu Br_2 [35, 169]. Das molekulare Brom gas anschließend wegen schlechter Löslichkeit [119, 20] (vgl. Tab. 2.1) aus:



Mechanismus R2.12 setzt durch ein Bromatom zwei Bromatome frei und wird deshalb *Bromexplosion* genannt [155, 215]. Die freigesetzten Brommoleküle werden in der Gasphase photolysiert und eröffnen einen katalytischen Ozonabbau [59, 180]:



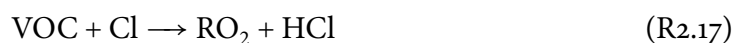
Ausserdem entsteht in der Reaktion mit dem Hydroperoxy-Radikal wieder hypobromige Säure [158, 38], die leicht in die Flüssigphase aufgenommen wird [1]:



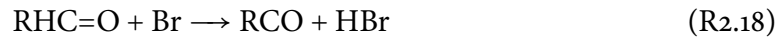
mit HO_2 beispielsweise aus R2.10 oder [14]:



Prinzipiell funktioniert Freisetzungsmechanismus R2.12 mit Chlor analog zum Brom. In der Atmosphäre wurde dieser bisher aus mehreren Gründen nicht direkt beobachtet. Zum einen wird zur Cl-Freisetzung ein wesentlich niedrigerer pH-Wert der wässrigen Phase benötigt (vgl. Abb. 2.1 und 2.2) und zum anderen reagiert das Chlor mit atmosphärischen Kohlenwasserstoffen zu HCl ab [213]:



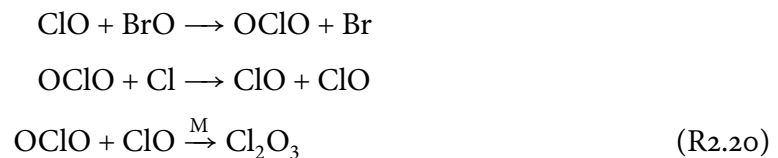
Zusätzlich kann bei Chloraktivierung Phosgen produziert werden [221, 222]. Kürzlich wurde außerdem die Produktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen gemeldet [37]. Bromatome sind hingegen reaktionsträger als Chlor und reagieren mit Spezies aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe nur mit Aldehyden [15]:



Dies ist durch die geschwächte H-C-Bindung möglich, die bei Aldehyden durch die zweifache Sauerstoffbindung bedingt ist. Eine weitere Brom-Senke ist die Reaktion mit HO_2 :



Eine Möglichkeit der Chlorfreisetzung bei höheren pH-Werten ist die Rekombination von Br^+ in R2.12 mit Chlorid zu BrCl . Die resultierenden interhalogenen Reaktionen der Gasphase produzieren hoch oxidierte Chlorspezies [11]:



In einer stickoxidhaltigen Atmosphäre verzweigen die Reaktionen zusätzlich zur Produktion von Nitylbromid [136] und Bromnitrat [179]:



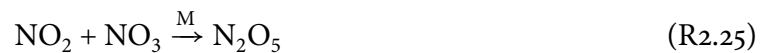
beide Stoffe sind reaktionsträge und photolytisch recht stabil. Die Aufnahme von Bromnitrat in die Flüssigphase ist gegenüber HOBr schneller (vgl. Tab. 2.1). In der Lösung dissoziiert es zu:



und beschleunigt so den Freisetzungszyklus R2.12. Nitrylbromid dagegen wird langsamer aufgenommen, dadurch reichert es sich in der Gasphase an. Mehrere heterogene Reaktionen beeinflussen den Mechanismus hier zusätzlich. So kann das NO_2 an der Aerosoloberfläche in Salpetrige Säure umgesetzt werden:



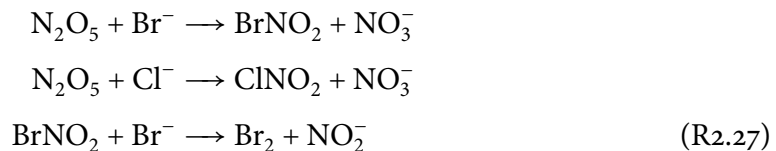
und dieses ansäuern. Wichtiger in diesem Kontext ist das in Reaktion von



entstehende Distickstoffpentoxid. Dieses wird im Kontakt mit der wässrigen Phase zu Salpeter Säure umgesetzt [84, 188]:



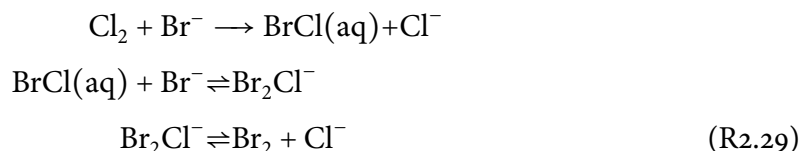
was in Abhängigkeit von dem verfügbaren NO_x zur erheblicher Ansäuerung der wässrigen Phase führen kann. An halidem Aerosol entstehen ausserdem die Spezies Nitrylbromid und -chlorid [32, 30]:



Bromnitrat kann an wässrigen Oberflächen zur Hypobromigen Säure reagieren:



Liegt ausserdem Cl_2 in der Gasphase bereits vor, so kann dieses heterogen in Br_2 umgesetzt werden [113]:



Dieser Mechanismus wird industriell zur Bromgewinnung genutzt [62].

Ein wesentlicher Einfluss des pH-Werts auf die Gleichgewichte der in wässriger Lösung befindlicher Halogene ist bereits bekannt [169, u.A.], vergleiche dazu die Abbildungen 2.1

und 2.2. Folglich ist die Umwandlung HOBr in $\text{Br}_2(\text{aq})$ unter pH 5 und HOCl in $\text{Cl}_2(\text{aq})$ unter pH 2 effizient, was wegen deren geringer Löslichkeit (Tab. 2.1) zur dessen Freisetzung in die Gasphase führt. Umgekehrt wird die Aufnahme von Stoffen der Gasphase in die wässrige Lösung u.A. durch den Akkommodationskoeffizienten α bestimmt;

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der in die wässrige Phase aufgenommenen Moleküle}}{\text{Anzahl der Moleküstösse mit der Oberfläche}}. \quad (\text{R2.30})$$

Dieser wirkt limitierend auf den Austausch zwischen der Gasphase und dem Reservoir der Lösung.

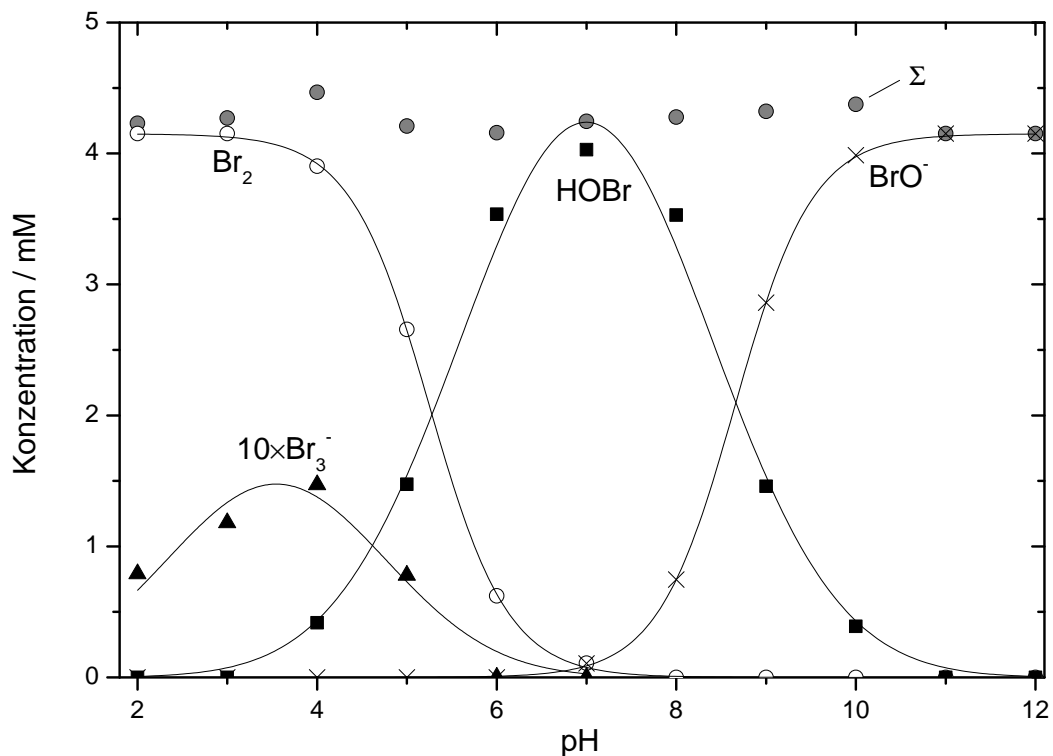


Abbildung 2.1.: Gleichgewichtsverteilung von Br_2 bei 295 K [169, 35]

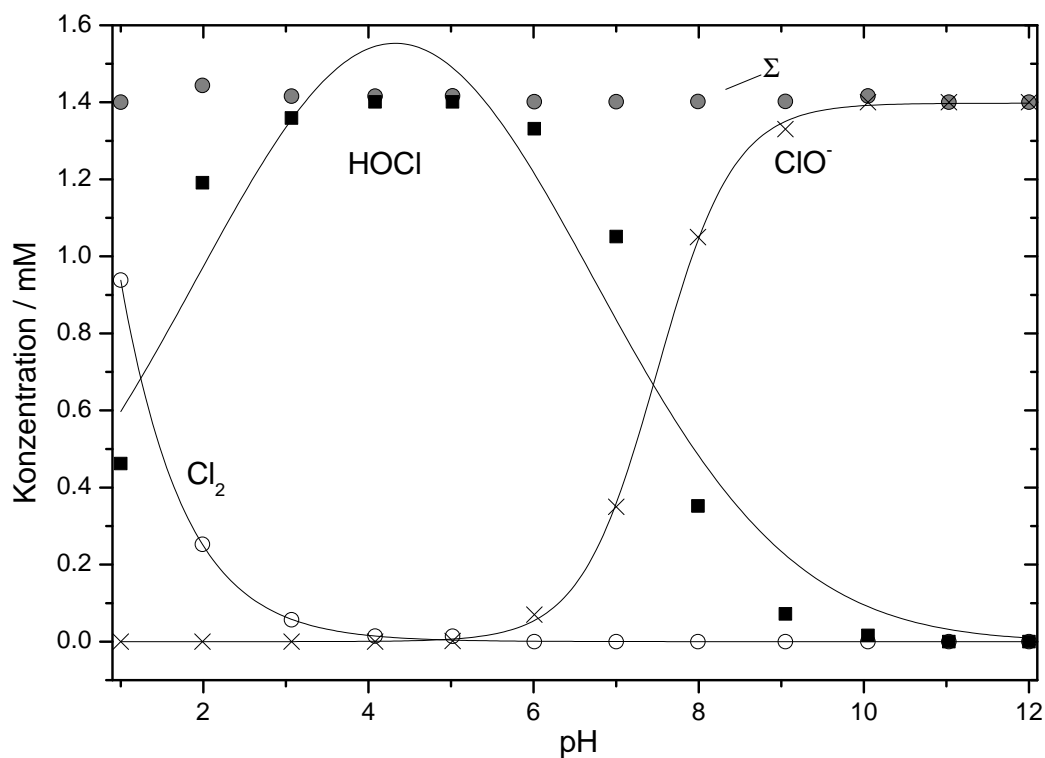


Abbildung 2.2.: Gleichgewichtsverteilung von Cl_2 bei 295 K [169]

Tabelle 2.1.: Henrykonstanten und Akkommodationskoeffizienten einiger Stoffe [175]

Substanz	$\frac{k_H^0}{\text{M/atm}}$		α	
O_3	1.2×10^{-2}	[52]	0.002	[69]
OH	30	[94]	0.01	[200]
HO_2	3.9×10^3	[94]	0.5	[203]
H_2O_2	1.0×10^5	[123]	7.7×10^{-2}	[218]
NO	1.9×10^{-3}	[186]	5×10^{-5}	[173]
NO_2	7.0×10^{-3}	[126]	1.5×10^{-3}	[157]
NO_3	2	[202]	4×10^{-2}	[172]
HONO	49	[186]	4×10^{-2}	[69]
HNO_3	1.63×10^5	[41]	0.5	[2]
HCHO	7.0×10^3	[52]	4×10^{-2}	[69]
Cl_2	9.2×10^{-2}	[21]	3.8×10^{-2}	[103]
HCl	1.2	[41]	7.4×10^{-2}	[187]
HOCl	670	[106]	0.5	[177]
Br_2	7.7×10^{-1}	[21]	3.8×10^{-2}	[103]
HBr	1.3	[41]	3.2×10^{-2}	[187]
HOBr	930	[209]	0.5	[2]
BrCl	9.4×10^{-1}	[21]	0.38	[177]
BrNO_3	∞	[176]	0.8	[95]

3. Experimenteller Aufbau , Methoden und Werkzeuge der Datenanalyse

3.1. Aufbau der Teflonkammer im Kältelabor

Die Experimente dieser Arbeit wurden in einer zylindrischen Teflonkammer (Fep 200A, DuPont) durchgeführt (Abb. 3.1). Die Kammer hat einen Durchmesser von 1.33 m mit einem Volumen V_0 von 3.7 m^3 , das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis beträgt 3.5 m^{-1} . Die Kammerwände wurden aus vier Einzelflächen ($1.6 \times 1.2 \text{ m}$, $1.6 \times 4.25 \text{ m}$) Teflonfolie gefertigt. Die beiden Seitenflächen wurden mit einem Folienschweißgerät mit doppelter Naht zu Zylindern verschweißt und an drei Aluminium-O-Ringen aufgehängt. Die zwei kleineren Stücke bildeten den Deckel und den Boden der Kammer. Die Teflonfolie ist im UV-Vis durchsichtig, wenn die Lichtstreuung ausgeschlossen wird (Abb. 3.2). Es wurde stets darauf geachtet, dass alle Teile zur Kammerinnenseite aus Teflon bestanden oder mit Teflon beschichtet waren, einzige Ausnahmen sind die Sinterkappen der kombinierten Temperatur-Feuchtefühler, sowie der Aluminiumpropeller des Lüfters. Der komplette Aufbau, zusammen mit dem unten beschriebenen Sonnensimulator, befindet sich in einem Kältelabor und ist kühlbar bis 245 K.

3.1.1. Aufbau und Betrieb des Sonnensimulators

Unter der Teflonkammer wurde eine künstliche Lichtquelle in der Absicht installiert, ein möglichst getreues und konstantes Modell der troposphärischen Sonneneinstrahlung zu formen und so Messungen der Radikalchemie zu ermöglichen. Die Entscheidung, den Sonnensimulator *unter* der Kammer aufzubauen, wurde im Gedanken getroffen, eine Luft-Konvektion im Kammerinneren zu induzieren. Bestehend aus sieben Mitteldampfdrucklampen (Osram, HMI 1200 GW) verfügt der Sonnensimulator über eine Gesamtleistung von 8.4 kW. Das Spektrum der Lampen ist eine Überlagerung aus einem Hg-Linien- und einem Schwarzkörperstrahler; es wird in Kapitel 4 diskutiert. Das Lampengehäuse besitzt bifokale Parabolreflektoren, die das Licht ins Kammerinnere bündeln. Der fokussierte Strahl einer Lampe hat am Kammerboden einen Durchmesser von ca. 7 cm, nach 2.3 m erreicht der Lichtkegel an der Kammerdecke einen Durchmesser von ca. 40 cm. Mit einem Abstand zweier Kegel von 30 cm am Boden überschneiden sich die

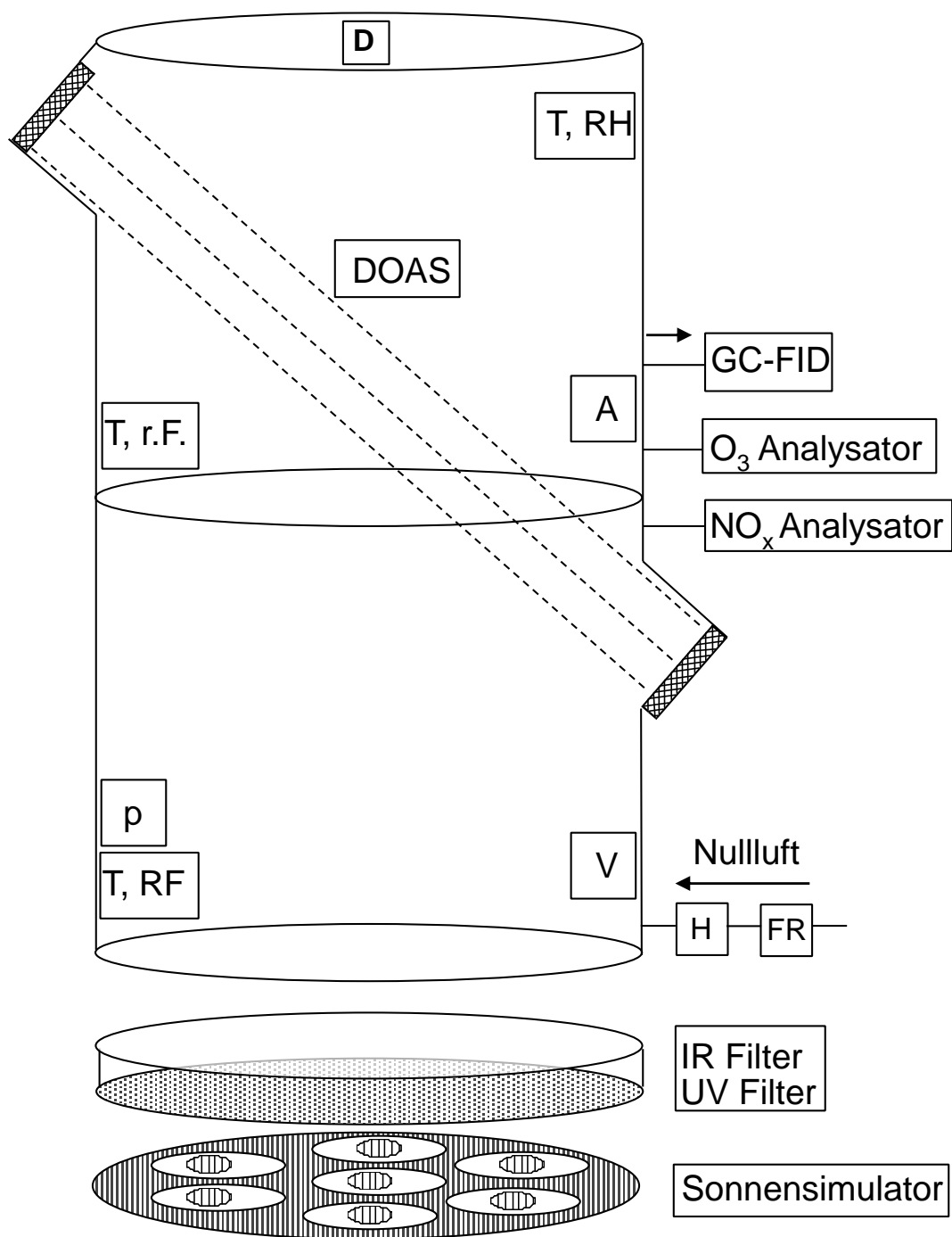


Abbildung 3.1.: Teflonkammeraufbau mit Sensorik und Instrumenten. D: Photodiode, T: Temperaturfühler, r.F.: Feuchtefühler, DOAS-Whitezelle (s. Abs. 3.1.6), A: Anemometer, p: Differentialdrucksonde, V: Ventilator, H: Befeuchter, FR: Flussregler.

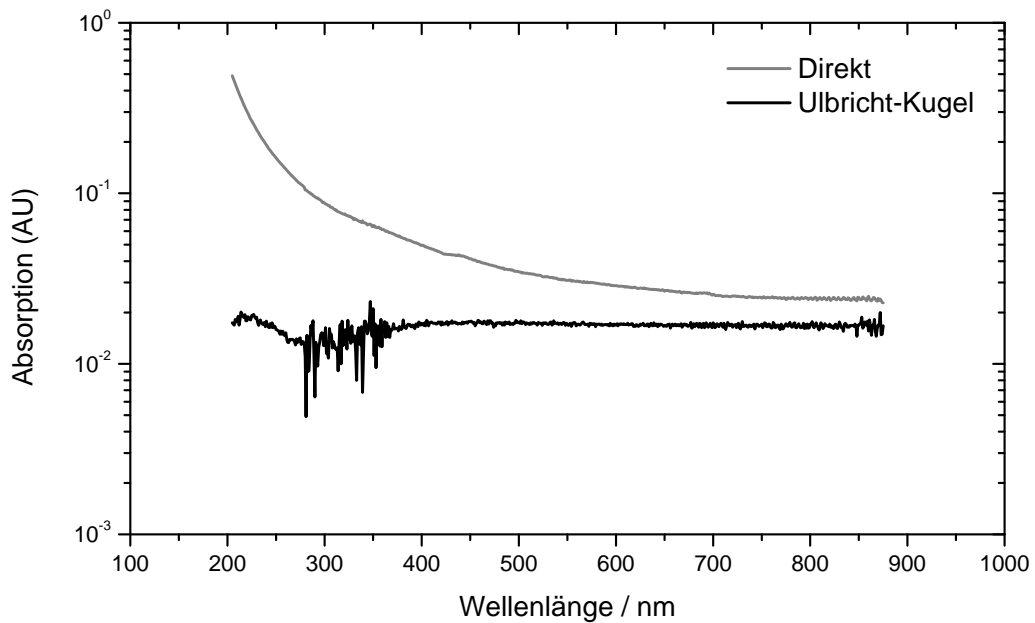


Abbildung 3.2.: Absorption der Teflonfolie gemessen mit einem Spektrometer (Uvikon XL) direkt und mittels einer Ulbrechtkugel. Das Innere der Ulbrichtkugel ist mit Titandioxid verkleidet. Das Einspannen der Probe zeigt so nur die tatsächliche Absorption. Das Rauschen um 330 nm könnte durch das Umschalten der Lichtquelle im Spektrometer verursacht worden sein.

Lichtkegel in 1.8 m Höhe, was eine inhomogen ausgeleuchtete Kammer bewirkt. Da das Gas sich rasch genug durchmischt (vgl. Abs. 3.1.10), ist die Photolyse isotrop.

Nach Zündung der Lampen schnellte die Lichtintensität in den ersten 100 s auf ein Maximum hoch und fällt schließlich in ein stabiles Plateau nach etwa 30 min (Abb. 3.3). In allen Salzpflanzenexperimenten (Abs. 5.3) wurden die Lampen offen gezündet, bei späteren Aerosolexperimenten (Abs. 5.2) wurden die Lampen für 3 min abgeblendet gestartet, um die schlecht vergleichbare Initialphase zu umgehen. Diese Vorgehensweise trägt zu Verbesserungen in der Reproduzierbarkeit der Experimente bei.

Die Lichtemission der Lampen beginnt bereits im tiefen UV, knapp über 250 nm. Um das angestrebte troposphärische Licht zu erhalten, wurde ein Bandpassfilter, bestehend aus zwei Komponenten, eingesetzt. Der Tiefpassfilter, ein Glas (Schott, Tempax, 3 mm), welches Photonen ab 320 nm absorbiert, befand sich etwa 1 m über den Lampen. Auf diesem Glas stand eine durch einen Kreislauf gekühlte, etwa 3 cm tiefe VE-Wassersäule, welche das Infrarot absorbiert. Den Kühlkreislauf betrieb eine Wasserpumpe (Tip Inox, 1200 W) mit einem Wärmetauscher und Teilchenfilter. Bei Experimenten unter 0 °C muss dem Wasser eine Gefrierschutzflüssigkeit (1,2 – Propandiol) beigemengt werden. Das Gemisch muss dann mit einer Teflonfolie abgedeckt, um das Abdampfen zu verhindern und die Kammer nicht zu kontaminieren. Außen wurde der Aufbau mit einer schwarzen

Folie vor ungefilterter Streustrahlung geschützt.

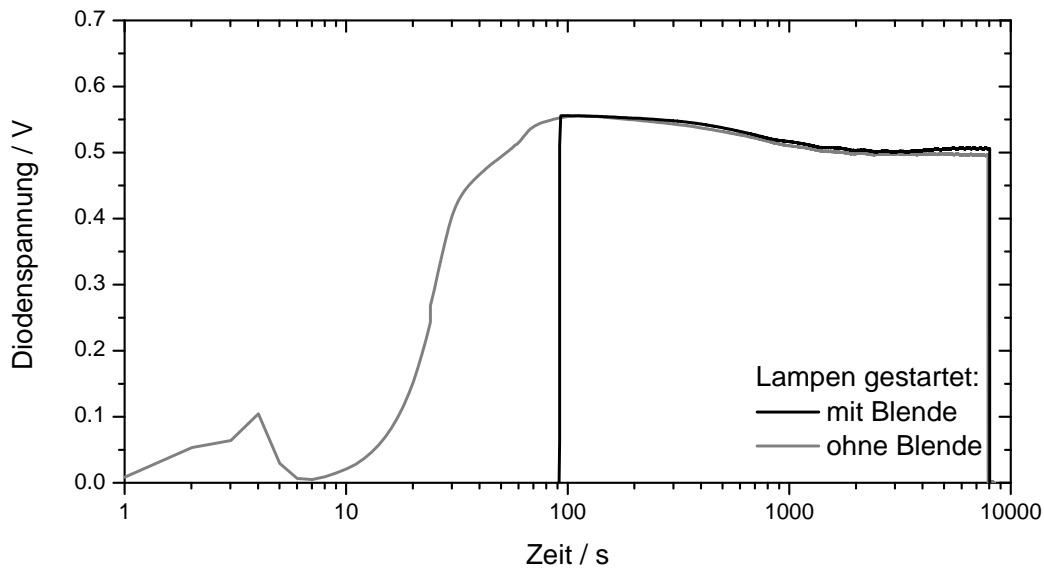


Abbildung 3.3.: Der zeitliche Intensitätsverlauf der Lampen gemessen mit einer UV-Diode. Zu erkennen ist das helle Zünden der Lampen und danach ein langsames Hochfahren der Intensität, die nach etwa 100 s ihr Maximum erreicht. Die Blende wurde üblicherweise nach drei bis fünf Minuten geöffnet.

3.1.2. Nullluftversorgung der Kammer

Die Kammer wurde standardmäßig mit aufbereiteter Luft, der Klasse "null" befüllt und gespült. Diese Nullluft ist aufbereitete Außenluft, frei von NO_x , Ozon und Wasser, mit einem Restanteil an Methan von 600 ppb. Die Außenluft wird durch einen Kompressor im Dachraum des Institutsturms in Bayreuth nahe Riedingerstr. angesaugt und auf etwa 600 kPa komprimiert. Nach der Entölung wird die Luft auf einen Taupunkt von -70°C getrocknet und anschließend von Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen eines Katalysators auf 500°C gereinigt. Eine Restkonzentration von 600 ppb Methan verbleibt bei typischem Durchfluss von ca. 50 l/min. Der Aktivkohlefilter reduziert das Ozon und die Stickoxide; die Aktivkohle muss dazu halbjährig erneuert werden. Zwar sind die Eingangswerte von Ozon, NO_x und der Kohlenwasserstoffe sind wegen Straßennähe schwankend, bei erneuerter Aktivkohle werden typische Hintergrundkonzentrationen von Ozon unter 0.5 ppb und von NO_x unter 100 ppt erreicht. Diese Nullluft kann mit einer beheizbaren Waschflasche und bidest-Wasser befeuchtet werden.

Die Luftzufuhr zur Kammer wurde im Laufe der vorliegenden Arbeiten verbessert; in den Salzpflanzenexperimenten wurde mit einem konstanten Luftstrom in einem Bypass-Aufbau gearbeitet, in den Aerosolexperimenten wurde über Differentialdruckmessung

stetig Überdruck gehalten. Die damit einhergehende variable Verdünnungsrate wird in Abs. 3.2.2 diskutiert. Die einzelnen Komponenten des Aufbereitungssystems der Außenluft zur Nullluft sind:

- Kompressor mit Partikelfilter und Ölabscheider
- Lufttrockner (Balston Filter Products, Modell 75-60)
- Katalytischer VOC-Verbrenner (CMC Instruments GmbH, ZA 100k)
- Aktivkohlefilter (VWR, Granulat zur Gasadsorption)
- Partikelfilter

3.1.3. Instrumente zur Ozonmessung

Nach Reaktion R2.13 ist rascher Ozonverlust ein Indikator der Halogenaktivierung. Zur Ozonmessung kamen zwei unterschiedliche Geräte zum Einsatz:

- Ein Chemolumineszenz-Instrument (UPK, 8002) wurde in den Salzpflanzenexperimenten eingesetzt. Es basiert auf dem Nachweis von Photonen, die angeregter Formaldehyd beim Übergang in den Grundzustand abgibt (325 nm). Dazu wird in einem Reaktionsvolumen die Messluft mit Ethen gemischt, wo dann die Reaktion $\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HCHO}^*$ stattfindet. Die Schlauchlänge zur Kammer war, bei 4 mm Innendurchmesser, 8 m.
- Ein UV-Spektrometrie-Instrument (Thermo Scientific, 49i) misst die optische Dichte von Ozon in einer Säule bei 254 nm im Vergleich zu einer ozonfreien Säule. Da nicht nur Ozon, sondern auch einige weitere Stoffe bei dieser Wellenlänge absorbieren, kann es zu Querempfindlichkeit kommen. Die Schlauchlänge zur Kammer war bei 4 mm Innendurchmesser, 1 m.

Das laufende Mittel war an beiden Geräten 10 s, der Luftfluss 1 l/min. An beiden Geräten wurden mit einem Referenzinstrument (Dasibi, 1009-CP) Mehrpunktkalibrationen vorgenommen. Das Referenzinstrument wurde zuvor durch ein Spektrometer (Uvikon 860, Kontron Instruments) kalibriert indem eine 10cm Küvette mit Ozonhaltigem Sauerstoff gespült wurde. Der Referenzkanal des Spektrometers enthielt Nullluft.

3.1.4. Instrumente zur Messung der Stickoxide

Zur Messung der Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_y$, $\text{NO}_y = \text{HONO} + \text{Peroxyacetylnitrate} + \dots$) wurden zwei Geräte eingesetzt, deren Funktionsweise bis auf den Konverter

identisch ist. Grundlage der Messung ist die Chemolumineszenz von angeregtem NO_2 . Dazu werden in einem Konverter NO_2 und andere Stickstoffverbindungen zu NO reduziert. Dieses wird in einer Reaktionskammer mit bereitgestelltem Ozon zu angeregtem Stickstoffdioxid oxidiert. Das im Übergang zum Grundzustand emittierte Photon wird mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Durch Umschalten zwischen Konverter und direktem Kanal kann NO und NO_x unterschieden werden. Welche NO_x -Spezies in welchem Ausmaß von der Reduktion zu NO betroffen sind, ist konverterabhängig:

- Das Ecophysics CLD 700 Al mit Molybdänkonverter wurde in den Experimenten mit Salzpflanzen eingesetzt. Der Molybdänkonverter reduziert neben NO_2 auch NO_3 , HONO, etc.
- Das Ecophysics CLD 88p mit photolytischem Konverter (Ecophysics, PLC 860) wurde in den Aerosolexperimenten eingesetzt. Die Konverterlampe, ein Metallhalogenidstrahler (Heraeus, Q258 Z4), wird bandpassgefiltert (Schott UG11, WG335), sodass die Photolyse im Bereich von 320 – 400 nm stattfindet. So wird ein hoher Prozentsatz von NO_2 und in geringerem Maß HONO photolysiert. Dabei unterliegt die Konverterlampe einer Alterung.

Die Kalibration der NO_x -Instrumente wurde an einer Prüfgasflasche (9 ppm NO, Riesner Gase GmbH) mit Hilfe von Gasphasentitration (sycos KT-GPTM, Ansyco) durchgeführt. Dazu wurden bekannte Mischungsverhältnisse von Ozon eingestellt und mit NO vermischt. Der Verlust von Ozon durch die Reaktion mit NO muss sich im Zugewinn von NO_x widerspiegeln. Zu vermeiden waren hohe O_3 -Mischungsverhältnisse bei wenig NO, um die Reaktion zu NO_3 ausschließen zu können. Da die Effizienz sich durch Abbrand der Konverterlampe kontinuierlich ändert, wurde die Kalibrierung der NO_x -Instrumente vor jeder Messkampagne durchgeführt.

3.1.5. Gaschromatographie

Der Gaschromatograph (GC, Sichromat 2, Siemens, Al-Plot-Säule 50 m, Chrompack) mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID, Siemens), dient der Messung der Kohlenwasserstoffe und Perfluorhexan, vgl. Tab. 3.1, zum indirekten Nachweis von OH- und Cl-Radikalen (s. Abs. 3.2.1). Im Detektor werden die Messgase mit einem Wasserstoff/Luft-Gemisch vermischt und anschließend über einer Düse, die von einem Metallschirm umgeben ist, verbrannt. Die in der Flame entstehenden Ionen werden durch den Schirm aufgefangen und erzeugen eine Spannung, die nachgewiesen wird.

Der GC ist mit einer Edelstahlkapillare mit der Kammer verbunden, die nun beheizt wird. Sie ist 10 m lang mit einem Eigenvolumen unter 10 cm^3 . Sie wird durch bei einer angelegten Spannung von 14 V mit einem Strom von 4.5 A geheizt und durch eine ständig

laufende, starke Membranpumpe (IP20, KNF) gespült. Dazu ist ein Dreiwege-Ventil (Siemens, OEM-Magnetventile) vor der im Weiteren beschriebenen Kältefalle angebracht. Im Anreicherungsmodus schaltet dieses Ventil auf Durchgang zur Kältefalle, die im Wesentlichen aus einer etwa 20 cm langen Kapillare besteht, die von innen mit Glas beschichtet ist (eng.: Glas Lined Tubing, GLT; SGE). Die Glasbeschichtung wird verwendet um chemische Inertheit zu gewährleisten. Um die Kapillare ist mittig durch einen Messingzylinder angebracht, der mit flüssigem N₂ geflutet werden kann und so auf 150 K gekühlt wird. Vor dem Zylinder befindet sich ein weiteres Dreiwegs-Ventil, welches zwischen dem Zugang zur Kammer und dem Trägergas schaltet. Im Normalzustand fließt hier Helium (4.6 Reinheit, Riesnergase) mit 5 ml/min durch und hält das GC-System durch Überdruck 300 kPa rein. Nach dem Passieren des GLT strömt das Helium im Normalzustand in die Säule. An dieser Stelle ist ein T-Stück (Vici-Valco) mit kleinem Totvolumen angebracht, dessen Wege einmal in der Säule und einmal in einem Zweiweg-Ventil münden. Dieses Ventil ist normal geschlossen, dahinter befindet sich die Membranpumpe. Im Anreicherungsmodus sind somit die Ventile von der Kammer zur Pumpe offen, das Trägergas dagegen geschlossen. Die Temperatur des GLT wird durch ein Thermoelement, welches mit Teflonband eng an die Kapillare gebunden ist, gemessen und durch ein Steuergerät (Eigenbau) erfasst. Nach drei Minuten Anreicherungszeit, wird durch den GC ein Spannungssignal an das Steuergerät gegeben, welches an das GLT 2 V Spannung (unter Last) anlegt und so einen Heizstrom von 32 A auf dem GLT verursacht. Das GLT wird so direkt von 150 K auf 400 K innerhalb weniger Sekunden aufgeheizt. Der Heizstrom ist auf vier Sekunden begrenzt; die vorherige Begrenzung durch Temperaturregelung wurde ersetzt, da durch die Trägheit der Thermoelemente die Ausheizung nicht reproduzierbar war. Genau 30 s vor dem Ausheizen werden die Ventile in den Normalzustand geschaltet, sodass es zu keinem Verlust der angereicherten Substanzen kommt und diese zur Säule geleitet werden; gleichzeitig wird mit der Aufzeichnung des Chromatograms begonnen. Die Anreicherung der Substanzen wird hingegen nicht aufgezeichnet. Im Wesentlichen zeichnet die Basislinie während der Anreicherung immer das gleichartige Muster. Sie steigt sobald das Trägergas abgestellt wird durch die nun fehlende Verdünnung der Flamme durch Helium.

Der Aufbau der Kältefalle bedingt die prinzipielle Unsicherheit eines unterschiedlich großen Anreichervolumens. Solche Unterschiede wurden durch Zugabe von inertem n-Perfluorhexan zur Kammer korrigiert: Perfluorhexan unterliegt nur einer exponentiellen Verdünnung, Abweichungen von dieser sind somit auf unterschiedliche Anreichervolumina zurückzuführen¹. Die für die OH/Cl-Bestimmung (vgl. Abs. 3.2.1) notwendig zu messenden Stoffe (Tab. 3.1) haben sehr unterschiedliche Retentions-

¹Es wird angenommen dass das Anreichervolumen für alle Stoffe gleich ist.

zeiten; während DMP bereits nach zwei Minuten im Detektor ist, benötigt Toluol etwa das Zehnfache. Um die Retentionszeit zu verkürzen und damit die Zeitauflösung des GC zu steigern hat der Ofen nun ein Temperaturprogramm. Um die flüchtigen Stoffe zu trennen ist der Ofen anfangs bei 160 °C um nach 3.5 min innerhalb von 30 s auf 200 °C hoch zu heizen damit die schwerer flüchtigen Stoffe schneller durchkommen, was deren Peak auch schärfer macht, siehe dazu die Abbildung 3.4. Die Zeitauflösung der GC liegt zusammen mit vier Minuten Anreicherung und der Abkühlung auf Ausgangstemperatur nach der Messung nun bei 15 min, statt der bisherigen halben Stunde. Durch diese Verschnellerung taut der Messingzylinder zwischen den Einzelmessungen nicht mehr ab und es bildet sich ein Mantel aus Kondensschnee. Das GLT wird so bereits vor Beginn der Stickstoffflutung auf 260 K gekühlt; im Falle einer Spülung des vorgekühlten GLT mit Kammerluft werden einige Stoffe wie z.B. DMP (Siedepunkt bei 284.5 K bereits angereichert. In diesem Falle wäre das Anreichervolumen für alle Stoffe nicht gleich, und es würde zu Änderungen der GC-Empfindlichkeit (Tab. 3.1) kommen, die mit dem gesamten durchgeflossenen Volumen zusammenhängt. Für die angewandte Methode (s. Abs. 3.2.1) bedarf es zur Messung der absoluten Konzentration von OH- und Cl-Radikalen keiner Bestimmung der Empfindlichkeit des GC (Kalibration) (siehe auch Gl. 3.3), um jedoch die Cl-Quelle (Cl_2) unabhängig von der injizierten Menge der KW zu bestimmen² (siehe Gl. 4.2) ist eine solche Kalibration notwendig. Auch die chemischen Modelle (siehe Abs. 3.3.1 und 3.3.2) benötigen eine absolute Konzentration als Initialparameter um ein Experiment zu simulieren. Für die Kalibration aus Tab. 3.1 wurden bekannte Mengen der Kohlenwasserstoffe und PFH flüssig per Mikroliter-Spritze (SGE) in ein Gefäß mit bekanntem und stetig durchmischem Volumen, das nicht verdünnt wird, mehrfach so injiziert, dass sich das Mischungsverhältnis im Volumen stetig erhöhte. Durch die beiden bekannten Volumina (Gefäß und Spritze) ergibt sich die in Tab. 3.1 angegebenen Empfindlichkeiten. Die direkte Injektion der flüssigen KW per Mikroliter-Spritze stellt eine Verbesserung zur zuvor benutzten Methode der Gasinjektion³ [192] dar. Zur Flüssiginjektion wurde die Nullluft-Zufuhr der Teflonkammer durch einen kleiner Impinger geleitet, welcher an der oberen Verschraubung ein durchstechbares Septum hat. Die Stoffe wurden nun so injiziert, dass sie rasch durch die Nullluft aus dem Impinger mitgerissen und in die Kammer gerade über den Teflon-Ventilator geleitet wurden. Die Kalibration des als Festphase

²Da die KW eine Senke für OH- und Cl-Radikale sind, sind die Konzentrationen der Radikale im Experiment abhängig von der injizierten Menge der KW.

³Zur Gasinjektion wurde ein kleiner Glasbehälter (Gasmaus) mit KW im ppm-Bereich befüllt. Aus diesem wurden ml-Mengen mit einer Gasspritze entnommen und in die Kammer injiziert. Die entnommene Luftmenge musste mit Nullluft ersetzt werden. Nachteilig ist hier das stetig abnehmende Mischungsverhältnis der KW und das latente Risiko der Kontamination durch Umgebungsluft. Der einzige Grund den Zwischenschritt über den Glasbehälter vorzuziehen lag im Tetramethylbutan, welches als Feststoff vorliegt. Dieses wurde ersetzt durch Trimethylpentan, welches ähnliche Retentionszeit hat und zusätzlich mit Bromatomen reagieren kann, sodass diese auch nun gemessen werden können.

vorliegenden TMB wurde analog per Gasmaus durchgeführt. Freilich kann nicht eine einzige Flächeneinheit V_{saus} Tab. 3.1 als Nachweisgrenze einer Spezies verwendet werden. Ab etwa 20 Flächeneinheiten ist ein Peak sichtbar, was die tatsächliche Nachweisgrenze bestimmt.

Vor dem Einlass der beheizten Edelmetallkapillare zur Kammer befindet sich nun ein 2 m langer Nafion[®]-Gastrockner im Nullluft-Gegenstromaufbau (Eigenbau⁴). Die gegenströmende Nullluft wurde auf etwa 3 – 5 l eingestellt. Dieser Gastrockner lässt alle Alkane und Aromaten passieren, (polare) Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen werden jedoch rausgenommen. Das Messgas muss getrocknet werden um zu verhindern, dass die Wassermoleküle die auf der Al-Plot Säule gefangenen polaren Moleküle verdrängen und in den Detektor gelangen, was sich in Falschpeaks im Chromatogramm zeigt und die Basislinie anhebt.

Alle Verschraubungen der GC-Kapillaren wurden mit einem hoch empfindlichen Helium-Lecksucher (Leybold Heraeus, Ultratest-F) auf Undichtigkeiten geprüft. Sind Lecks vorhanden, so wird das Wasser durch Widerstand der Säule aus diesen gedrückt, sodass ein Gastrockner obsolet würde; jedoch gibt es so auch ein Verlust der KW und Unreproduzierbarkeiten in der Messung.

Tabelle 3.1.: Typische Retentionszeiten (50 m Al-Plot bei 190 °C) und Empfindlichkeiten der GC bei einem Temperaturprogramm 160 → 200 K nach 3 Minuten. Ein Peak ist etwa ab 20 Flächeneinheiten erkennbar, sodass die entsprechenden Empfindlichkeiten um diesen Wert multipliziert werden müssen um zur Nachweisgrenze eines Stoffes zu kommen.

Stoff	Retentionszeit / min	Empfindlichkeit / ppt · Vs ⁻¹
n-Butan	1.8	9
Dimethylpropan (DMP)	1.9	8.3
n-Pentan	2.2	8
n-Perfluorhexan (PFH)	2.4	10
2,2-Dimethylbutan (DMB)	2.8	18
2,2,4,4-Tetramethylbutan (TMB)	5	10.3
2,2,4 Trimethylpentan (TMP)	5.4	9.9
Toluol	7	5.4

3.1.6. Differenzielle optische Absorptionsspektroskopie

Die Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie (DOAS) ist eine Fernerkundungstechnik, die eine direkte-Messung der Konzentrationen vieler Spurengase ermöglicht

⁴Das notwendige Nafion[®] kann im Medizingerätehandel als Ersatzteil kostengünstig erworben werden.

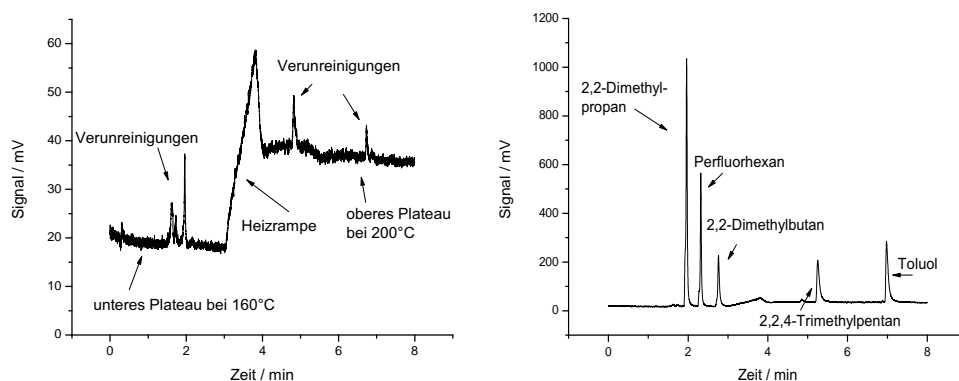


Abbildung 3.4.: Gas Chromatogramme von Nullluft (links) und mit injizierten KW (rechts). Zunächst ist der GC-Ofen bei 160 °C um DMP, PFH und DMB gut zu trennen, danach heizt der Ofen auf 200 °C hoch zum schnellen Nachweis von TMP und Toluol. Die Anreicherungsphase wird nicht aufgezeichnet, sie nimmt 5 min ein, sodass eine GC-Messung mit Abkühlung des Ofens insgesamt 15 min benötigt.

[156]. Ihr Vorteil gegenüber der Massenspektrometrie ist die in situ-Messung von Radikalen.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltphysik, Heidelberg, wurde an der Teflonkammer ein DOAS-Instrument mit einer Multireflektionszelle installiert [48], und die Messungen durch J. Buxmann, Uni Heidelberg durchgeführt. Das Prinzip der Messung ist die charakteristische Absorption von UV-Vis-Licht durch Moleküle nach dem Gesetz von Lambert-Beer

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = (\sigma \cdot c + \xi_r + \xi_m)l \quad (3.1)$$

mit der Eingangs- und der Ausgangsintensität I_0 , I , der Konzentration des Spurengases c , des Absorptionsquerschnitts σ , der Rayleigh-Extinktion ξ_r , der Mie-Extinktion ξ_m und der Weglänge l . Bei einem Spiegelabstand von 2 m wurde durch Einsatz hoch reflektiver Schmalband-Spiegel (Reflexion > 0.995 bei 340 nm) eine Weglänge von 320 m erreicht, was im Falle des BrO eine Nachweisgrenze von etwa 40 ppb ergibt. Mit Aluminium beschichtete Breitband-Spiegel wurden zur Messung von ClO, OClO, Ozon und NO₂ eingesetzt. Ihre Reflektivität ist mit 0,95 niedriger, was den Lichtweg auf 32 m verkürzt und die Nachweisgrenze anhebt [48].

Der Czerny-Turner-Monochromator (Princeton Instruments, Acton 500 pro, $f=500$ mm, $f/6.9$ Blendenöffnung, temperaturstabilisiert bei 25 °C) hatte als Detektor eine Diodenzeile (Hamamatsu, S3904, gekühlt auf -25 °C) eingebaut. Die 1024 Kanäle ergaben durch ein bewegliches holographisches Gitter einen verstellbaren Bereich von 80 nm. Zur Messung von Spektren über einen gesamt Bereich größer als 80 nm wurde das Gitter in Schritten

von 60 nm im Spektrum gedreht. Bei Messungen im Bereich unter 300 nm muss Streulicht der nullten Ordnung bei der Auswertung berücksichtigt werden, wie die Abb. 3.5 zeigt.

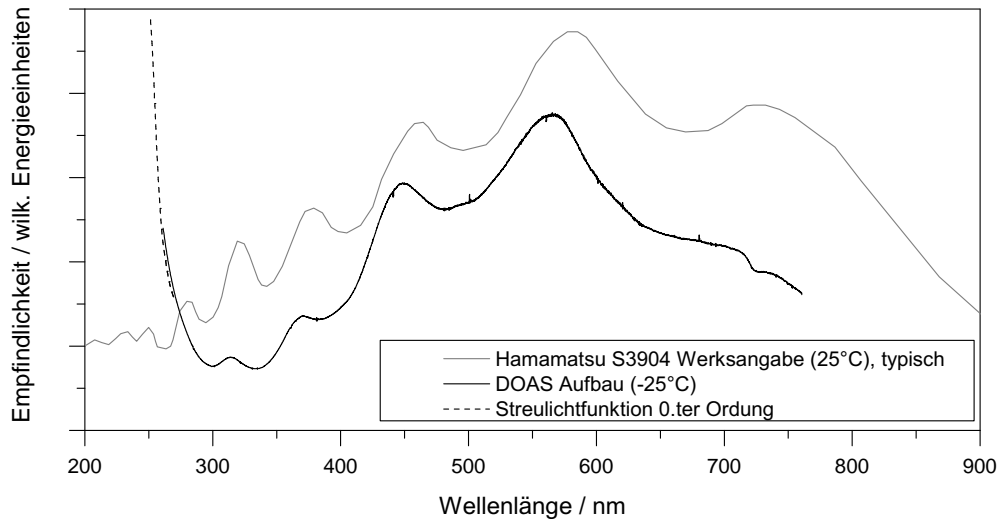


Abbildung 3.5.: Die Empfindlichkeitskurve des DOAS-Monochromators, gemessen mit einem kalibrierten Schwarzkörperstrahler, zeigt eine Superposition der Etalonstrukturen der Diodenzeile und des Streulichts nullter Ordnung im Vergleich zu typischen Etalonstrukturen der Diodenzeile (aus dem Datenblatt)

3.1.7. Messung der Aerosol-Teilchengröße

Die Größe der Aerosolteilchen wurde einen Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) bestimmt. Zunächst werden dazu die Partikel statisch geladen. Dies geschieht indem die Messluft durch einen β -Strahler (^{85}Kr , 70 MBq) ionisiert wird und anschließend durch einen sehr kleinen Rundspalt in einen zylindrischen Kondensator (TSI, classifier 3071) geleitet wird. In diesem strömt die Messluft laminar an den Wänden entlang. Zusätzlich wird partikelfreie Luft (sogn. Schleierluft) laminar zwischen dem inneren Pol und der Messluft gepumpt, sodass keine Partikel aus der Messluft in die Austrittsöffnung, die nah dem inneren Pol liegt gelangen können, wenn keine Spannung anliegt. Das Anlegen von 10 kV lenkt die ionisierten Partikel aus der Messluft in die Schleierluft ab, diese können so in Abhängigkeit von der variierten Spannung sortiert werden. Die beschleunigte Kraft des elektrischen Feldes E in einem Kondensator ist qE , wobei q die Ladung des Teilchens ist, diese kann einer Einfachladung e entsprechen oder vielfachen davon. Durch den auftretenden Luftwiderstand stellt sich rasch ein Kräftegleichgewicht zwischen der el. Kraft und dem Stock'schen Luftwiderstand ein:

$$qE = 6\pi \cdot r\eta v \quad (3.2)$$

mit r dem Radius, η der Viskosität und v der Geschwindigkeit des Teilchens. Die Selektion der Teilchen erfolgt damit von Masse und Dichte unabhängig nur nach dem Radius. Das bedeutet auch, dass das so bestimmte Volumen der Aerosoltröpfchen hier dem Flüssigwassergehalt f_{wg} des Aerosols entspricht.

Nach dem Passieren des Kondensators besteht das Aerosol nunmehr aus Teilchen einer Größenklasse (tatsächlich befinden sich zusätzlich noch größere Partikel mit Vielfachladung darunter). Das Messgas wird anschließend in einem Kondensations-Zähler (TSI, 3020) durch eine gesättigte Luft/Butanol-Mischung geleitet, sodass das Butanol auf den Partikeln kondensiert und sie damit vergrößert, sodass bis zu einem bestimmten unteren Durchmesser (25 nm) alle Teilchen nun selbe Endgröße haben. Die Partikel werden anschließend durch eine Lichtschranke gezählt.

Die Messsoftware (Programmiert durch H.-U. Krüger u.A. in HP-Basic) steuert die Spannung im Kondensator und zeichnet in deren Abhängigkeit die *tatsächlich gezählten* Teilchen auf. Die gewonnenen Roh-Daten müssen iterativ auf Vielfachladung korrigiert werden. Der Algorithmus geht dazu davon aus dass in der oberen Größenklasse nur Teilchen mit Einfachladung vorliegen. Da der Prozentsatz der Partikel mit Doppel-, Dreifach- und Vierfachladung bekannt ist, wird nun dieser von den doppelt, dreifach und vierfach kleineren Partikelklassen abgezogen. Anschließend wird dieser Schritt an der nächst kleineren Größenklasse durchgeführt. Um die Gesamtanzahl der Partikel zu berechnen, wurde über alle Größenklassen summiert.

3.1.8. Messung der Salpetrigen Säure

Zum HONO-Nachweis wurde ein Long Path Absorption Photometer (LOPAP, QUMA Elektronik & Analytik) eingesetzt. Es basiert auf einer nasschemischen Methode, mit schneller Aufnahme von HONO in Form von Nitrit mit anschließender Azo-Einfärbung und Absorptionsmessung in einer 2.4 m langen Teflon-Kapillare. Detailliert beschrieben wird das Instrument durch Heland et al. [101]. Das Instrument wurde im Kältelabor vor der Kammer aufgebaut, die Eingangsöffnung wurde in der Mitte der Kammer, direkt unter dem Zwischenring, angebracht. Durchgeführt wurden die Messungen von M. Sörgel.

3.1.9. Chemisch ionisierendes Massenspektrometer

Das chemisch ionisierende Massenspektrometer der Universität von Washington (UW-CIMS), im Detail beschrieben von Wolfe et al. [120]), wurde in einer Messkampagne zur Messung von Br_2 , Cl_2 , N_2O_5 , ClNO_2 , BrNO_2 etc. eingesetzt.

Eine ^{210}Po α -Quelle (10 mCi) ionisiert CH_3I -Moleküle zu I^- . Neutrale Moleküle reagieren in einem Volumen mit den Iod-Anionen zu Addukten. Diese werden durch Linsen fokussiert und im Quadrupol zum Nachweis gebracht.

Tabelle 3.2.: Empfindlichkeit der UW-CIMS für einige Stoffe

Molekül	Empfindlichkeit ($\text{N s}^{-1}\text{ppt}^{-1}$)	Ausbeute
Cl_2	0,9	1
Br_2	1,2	1
ClNO_2	2,6	0,35
BrNO_2	1,1	0,25

3.1.10. Sensorik der Teflonkammer

Im Laufe der Experimente wurden verschiedene Sensoren an der Teflonkammer installiert. Ihre Auswahl erfolgte im Hinblick auf Verlässlichkeit und Austauschbarkeit. Im Detail handelt es sich um:

- kombinierte Temperatur-Feuchtefühler (Driesen + Kern GmbH, DKRF400X-P), die kalibrierte Analogausgänge besitzen. Die Messbereiche sind $-20... + 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Messgenauigkeit von $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $0...100\text{ }\%$ mit der Messgenauigkeit von $2\text{ }\%$ für die relative Luftfeuchte.
- Differential-Drucksensor (Kalinsky Elektronik GmbH & Co. KG, DS1), dieser arbeitet im Messbereich $-25...25\text{ Pa}$ mit einem Temperaturfehler von max. $\pm 6\%$ vom Erwartungswert. Der Betriebstemperaturbereich liegt bei $-20...50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Sensor war über einen Teflonschlauch ($8\text{ mm } \varnothing$) mit der Kammer verbunden, der Gegenkanal war gegenüber dem Kältelabor offen.
- UV-Diode (Infineon, BPX 65) mit Filterglas (Schott, UG11 und BG39): in Ausrichtung zum Sonnensimulator gibt diese sekundengenau das Einschalten der Lampen an.
- ein Hitzdraht-Anemometer; gebaut aus der Wolfram-Glühwendel einer Fahrradrückleuchte und kalibriert mit einem Flussregler. Die anliegende Spannung ist gerade so gewählt, dass der Draht sich etwas erwärmt, ohne dass dieser die Luft in Bewegung setzt. Luftbewegung kühlt den Draht und verringert den Widerstand und damit den zu messenden Spannungsabfall.

Alle Sensoren und die beiden stationären Instrumente (O_3 , NO_x) wurden mit geschirmten Kabeln und den dazu passenden wasserdichten Steckern (Phoenix Contact, SACC-M12MS-5CON-DM 5-8 SH VA) und Buchsen (Phoenix Contact, SACB-8/16-10,0PUR SH) mit dem Messrechner über zwei A/D-Wandler (NI-ENet 9163 mit NI-9205 und NI-USB 6009) verbunden. Gewählt wurde eine fünf-adrige Steckverbindung, um die

Messsignale differentiell auslesen zu können. Sensoren und Geräte, die zwei Signale liefern, wie der kombinierte Feuchte/Temperatur-Fühler, wurden gegen Masse geschaltet.

3.2. Angewandte Methoden

3.2.1. Radical Clock: eine Methode zur indirekten Messung von OH- und Cl-Radikalen

Die Radical-Clock-Methode (RCM) gestattet eine indirekte Beobachtung von OH- und Cl-Radikalen anhand des Abbaus von Kohlenwasserstoffen. Die KW-Spezies wurden anhand ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit OH und Cl ausgewählt, vgl. Tab. 3.3. Von Vorteil sind hierbei möglichst unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Radikalen. Die Kinetik des Systems kann durch das lineare Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$-\frac{d}{dt}[\text{KW}_i]_t = k_{\text{OH},i}[\text{OH}]_t[\text{KW}_i]_t + k_{\text{Cl},i}[\text{Cl}]_t[\text{KW}_i]_t, i = 1 \dots n \quad (3.3)$$

Die obige Gleichung wird durch Exponentialfunktionen gelöst, wenn $[\text{OH}]$ und $[\text{Cl}]$ zeitunabhängig, dh. konstant sind. Da dieser Fall nicht realistisch ist, weichen die gemessenen Verläufe der KW oft von der exponentiellen Form ab. Der Ansatz zur Lösung von Gl. 3.3 der in dieser Arbeit entwickelt und benutzt wurde, besteht im Interpolieren der KW-Daten durch geeignete, differenzierbare Funktionen f_i , sodass:

$$f_i(t) \equiv [\text{KW}_i]_t. \quad (3.4)$$

Wird der Satz an Funktionen f_i differenziert und in Gleichung 3.3 eingesetzt, so ergibt dies einen Satz von nunmehr linearen Gleichungen der für alle Experimentzeiten nach den Unbekannten $[\text{OH}]_t$ und $[\text{Cl}]_t$ gelöst werden kann. Geeignete Funktionen sind an erster Stelle multi-exponentielle und sigmoidale Funktionen. Auch Polynome erscheinen geeignet, obwohl ihre Anfangs- und Endpunkte häufig nicht die Daten wiedergeben; dies ist insbesondere im Differential erkennbar. Das Gleichungssystem im OH/Cl-Fall enthält zwei Unbekannte. Zur Lösung sind deshalb Messungen an mindestens zwei unterschiedlichen KW-Spezies notwendig. Da tatsächlich jedoch in den allermeisten Fällen mehr als zwei Spezies gemessen werden um die Auswertung abzusichern, ist das Gleichungssystem überbestimmt. Im Auswertungsalgorithmus, der im Anhang auf S. 96 abgedruckt ist, wird Gl. 3.3 durch abwechselnde KW-Paare gelöst und die Lösungen anschließend verglichen. Ähneln sich die Kohlenwasserstoffe in den Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber OH und Cl, so ist die Berechnung ungenau und es gibt Unterschiede zwischen den einzelnen

Lösungen. Stabile Ergebnisse liefern im gegebenen Fall die Lösungen von Alkanen im Vergleich mit Toluol. Aus den Abweichungen der Lösungen lassen sich ein Mittelwert und eine Standardabweichung berechnen.

Während der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene KW-Spezies auf ihre Wertigkeit zur OH/Cl Bestimmung überprüft. Dabei wurde n-Butan durch 2,2-Dimethylpropan ersetzt. Dieses hat durch seinen hohen Siedepunkt bessere Reproduzierbarkeit beim Ausfrieren in der Kältefalle (siehe dazu auch Abs. 3.1.5) und zudem ein höheres Verhältnis zwischen den Reaktionskonstanten (s. Tab. 3.3). Es lässt sich aus dem Druckbehälter direkt mittels einer Gasspritze in die Kammer dosieren. Ausgetauscht wurde auch der Feststoff 2,2,4,4-Tetramethylbutan durch 2,2,4-Trimethylpentan, welches bei Raumtemperatur flüssig ist und somit leichter zu dosieren ist. Dieser Alkan besitzt zudem eine bekannte Reaktionskonstante gegenüber Brom-Atomen, was die Radical-Clock-Methode in ihrem Nutzen erheblich erweitert. Somit ergibt sich für die RCM eine wichtige neue Aufgabenstellung: die Bestimmung von Reaktionskonstanten gegenüber Bromatomen für viele Stoffe u.A. Aldehyde. Aus den Reaktionskonstanten ergibt sich die Nachweisgrenze der zu messenden Radikale:

- Chlor-Atome $\approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$
- OH-Radikale $\approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$
- Brom-Atome $\approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$

Die Reaktion der Radikale mit den KW verursacht Produkte. Diese sind im ersten Ansatz nicht relevant für die RCM, weil nur die Reaktionen von OH und Cl mit den Ausgangs-KW betrachtet werden. Jedoch stellen diese Produkte eine immer größer werdende Senke für die Radikale dar, sodass die gesamte Reaktivität in der Kammer während des Experimentes zunimmt und folglich der Anteil der KW an dieser abnimmt. Mit Berücksichtigung von Gl. 4.2 (S. 38) lassen sich die Quellstärken von Cl und OH berechnen, die Unabhängig von den KW sind. Zur Vereinfachung kann die Konzentrationsänderung der Radikale in der Zeit dazu als klein ($[\dot{\text{Cl}}]_t \approx 0$) angenommen werden. Das Einsetzen der initialen KW-Konzentration $[\text{KW}]_{t=0}$ in Gl. 4.2 liefert eine Maximalabschätzung der Quellen unter der Annahme dass die Reaktivität der Produkte niemals die Anfangsreaktivität übersteigt. Eine Minimalabschätzung der OH/Cl-Quellen liefert dagegen das Einsetzen von nicht verdünnungskorrigierten KW-Konzentrationen.

Tabelle 3.3.: Reaktionsgeschwindigkeiten einiger für die Radikalbestimmung geeigneter Stoffe mit den zu messenden OH- , Cl- und Br-Radikalen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde n-Butan durch 2,2-Dimethylpentan und 2,2,4,4-Tetramethylbutan durch 2,2,4-Trimethylpentan gegenüber vorhergehenden Arbeiten (s. Siekmann 2008 [192] und die Referenzen darin) ersetzt. 2,2-Dimethylpentan ist durch seine hohe Kondensationstemperatur besonders geeigneter Ersatz für n-Butan, welches stets schlecht zu unregelmäßigen Chromatogrammen führte. 2,2,4-Trimethylpentan lässt sich im Gegensatz zu 2,2,4,4-Tetramethylbutan flüssig dosieren. Es kann außerdem wie Toluol mit Br-Atomen reagieren, sodass nun die Konzentrationsbestimmung derer möglich ist. Benzen scheint, trotz seiner karzinogener Eigenschaft ein geeigneter Stoff zu sein. Die RCM ist so auch in der Lage relative Geschwindigkeitskonstanten mit Bromatomen zu messen, wie es für eine Reihe von Aldehyden wichtig wäre.

Kohlenwasserstoff <i>i</i>	$k_{\text{OH},i}$	$k_{\text{OH},i}^1$ [7]	$k_{\text{Cl},i}^1$ [8]	$k_{\text{Cl},i}/k_{\text{OH},i}^1$	$k_{\text{Br},i}^1$ [108]
n-Butan	$1,61 \times 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^2 \cdot e^{114/T}$	2.61×10^{-12}	1.97×10^{-10}	75.5	–
2,2-Dimethylpentan (DMP)	$1.65 \times 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^2 \cdot e^{-207/T}$	8.25×10^{-13}	1.10×10^{-12}	133	–
n-Pentan	$2,24 \times 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^2 \cdot e^{157/T}$	3.79×10^{-12}	2.52×10^{-12}	66.5	–
2,2-Dimethylbutan (DMB)	$33,7 \times 10^{-12} \cdot e^{-809/T}$	2.23×10^{-12}	1.68×10^{-10}	75.3	–
2,2,4,4-Tetramethylbutan (TMB)	$1,77 \times 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^2 \cdot e^{-178/T}$	9.7×10^{-13}	1.56×10^{-10}	157	–
2,2,4 -Trimethylpentan (TMP)	$2.09 \times 10^{-12} \cdot \left(\frac{T}{298}\right)^2 \cdot e^{140/T}$	3.34×10^{-12}	2.31×10^{-10}	69	6.79×10^{-15}
Toluol	$2.09 \times 10^{-12} \cdot e^{332/T}$	6.36×10^{-12}	5.9×10^{-11}	9.3	$<1.3 \times 10^{-14}$
Benzen	$7.57 \times 10^{-12} \cdot e^{530/T}$	1.3×10^{-12}	1.3×10^{-15} [191]	0.001	$<1.0 \times 10^{-14}$ [36]
Benzaldehyd	$5.33 \times 10^{-12} \cdot e^{243/T}$ [190]	1.2×10^{-11}	9.6×10^{-11} [147]	8	unbekannt
n-Perfluorhexan (PFH)	–	–	–	–	–

¹bei T=298 K

3.2.2. Verdünnungskorrektur, Wandsenken und -quellen

Um die Kammer vor Eindringen von Umgebungsluft zu schützen herrscht in permanent Überdruck von etwa 0.5 – 1 pascal, der durch zuströmende Nullluft erhalten wird. Die Nullluftzufuhr befindet sich direkt über dem Lüfter, sodass die Gase sich rasch vermischen und es zu einer exponentiellen Verdünnung des Kammerinhaltes kommt. Zu deren fanden zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahrensweisen Anwendung:

- Die Perfluorhexan-Methode: da PFH chemisch inert ist, entspricht seine Abnahme der Verdünnung. Zur Korrektur wurde an die PFH Daten eine exponentielle Funktion angepasst, und die Verdünnungsrate τ aus dem Exponenten abgelesen. Diese Methode setzt einen konstanten Luftstrom $F = konst.$ in die Kammer voraus, sie wurde bei allen Salzpflanzenexperimenten angewandt.
- Die Flussregler-Methode: Mit der dynamischen Nullluftsteuerung wurde der Luftstrom $F = F(t)$ in die Kammer gemessen und aufgezeichnet. Damit lautet die Korrekturfunktion einer Spezies A hinsichtlich der Verdünnung:

$$\frac{[A]_t^{korr}}{[A]_t^{mess}} = e^{-\int_0^t \frac{F(t)}{V_0} dt} \quad (3.5)$$

Bei bekanntem Fluss in die Kammer lässt sich das variable Volumen der Teflonkammer durch Messung eines inerten Stoffes wie Perfluorhexan oder Methan (in Dunkelheit) bestimmen. Das Kammervolumen schwankt mit dem eingestellten Überdruck. Bei etwa 0.5 Pa Überdruck wurde durch eine Methanmessung das oben angegebene Volumen von 3,65 m³ bestimmt. Freilich ist es dazu wichtig den Eingangsflussregler zuvor mit einem Seifenzählrohr auf den Nennfluss zu prüfen. Typische Flüsse in die Kammer lagen abhängig von der Anzahl der angeschlossenen Geräte zwischen 3 – 6 l/min was einem Verlustkoeffizienten von etwa 1 bis $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, bzw. 1/e-Zeiten von 10 bis 30 Stunden entspricht. Korrigiert wurden die Daten von langlebigen Spezies wie Ozon, NO_x und der KW um den tatsächlichen Einfluss der Halogenradikale zu zeigen, indem die Daten durch eine e-Funktion mit dem gemessenen Exponenten $\tau \cdot t$ geteilt wurden.

Für Reaktive Stoffe wie Ozon und auch für Aerosol ist neben der Verdünnung die Wanddepositionen zu berücksichtigen. Für Ozon wird die Wandsenke in Abs. 5.1.1 beschrieben und wurde so in beide Computer-Modelle (Abs. 3.3) als zusätzlicher Verlustterm erster Ordnung aufgenommen. Dagegen wird die Sedimentation des Aerosol auf der Zeitskala des Experiments nicht berücksichtigt, denn für die benutzte Größe von etwa 400 nm fanden Behnke et al., 1989 eine Lebensdauer von 25 h [31]. Dieses exponentielle Verhalten gilt in einer stetig von einem Lüfter durchmischter Kammer, dagegen sedimentiert das

Aerosol in stehender Luft linear.

Aus Experimenten dieser Arbeit ist bekannt, dass frische FEP-Folie einen Kohlenwasserstoff abgibt, siehe Abb. 5.3 auf S. 52. Das in Abs. 3.3 vorgestellte chemische Modell kann die Chemie des abgegebenen KW bei einschalteten Licht nachvollziehen und zeigt auf einen Vertreter der Alkane als möglichen Verursacher. Tatsächlich wird in der Produktion der Folie Propen eingesetzt, was die hohen Formaldehyd-Werte in manche Vorexperimenten (nicht gezeigt; siehe dazu auch die Arbeit von J. Buxmann [48]) erklären kann. Die Abgabe des KW versiegt in den ersten zehn Stunden Bestrahlung durch den Sonnensimulator. Neue Kammern wurden vorgereinigt indem bei hoher rel. Feuchte Ozon im ppm-Bereich bestrahlt wurde. So spielt in den durchgeführten Aerosol-Experimenten diese KW-Quelle keine Rolle und wird auch in den Computer-Modellen nicht berücksichtigt.

Die Vorexperimente dieser Arbeit zeigten auch, dass es zu keiner Partikelbildung in einer gereinigten Kammer kommt. Durch injizierte KW, insbesondere durch Toluol, tritt diese es jedoch ein. Inwieweit sekundäres organisches Aerosol (SOA) die Halogenaktivierung beeinflusst wurde in einer Messkampagne mit J. Ofner und J. Buxmann anhand verschiedener Vorläufersubstanzen gemessen. Insgesamt wirkt SOA verlangsamen auf die Halogenaktivierung, da es eine Halogensenke darstellt, durch die auch halogeniertes sekundäres organisches Aerosol (XOA) entsteht. Details sind in der Arbeit von J. Buxmann [48] und in einem bisher unveröffentlichten Manuskript [50] dargestellt. Um SOA auszuschließen wurden auch Experimente ohne RCM durchgeführt.

3.2.3. Die Salzpfanne und deren Aufhängung in der Teflonkammer

Eine Salzmischung aus 100 g NaCl und 0.33 g NaBr wurde in bidest Wasser vollständig in Lösung gebracht und anschließend in einer Glasschale, die mit Teflonfolie ausgelegt war im Ofen bei 40 °C getrocknet. Die Auslegung mit Teflonfolie ist nützlich um das Kriechen des Salzes an den Wänden der Schale zu verhindern. Der Ofen wurde zusätzlich mit trockener Nullluft gespült. Nach Auskristallisieren und vollständigem Trocknen wurde das Salz entnommen und zunächst mit einem Stößel und im Weiteren mit einer Kugelmühle (Typ) zerkleinert. Die Salzprobe wurde fein auf einem Halter in der Teflonkammer ausgestreut. Diese Halterung bestand im Wesentlichen aus einem Aluminiumring mit 80 cm Durchmesser, der mit Teflonfolie bespannt war und dessen Seiten mit Teflonband umwickelt waren. Der Ring hing mittig in der unteren Hälfte der Kammer, etwa einen halben Meter unter dem DOAS-Lichtpfad. Die Kammer wurde verschlossen und über Nacht mit feuchter Nullluft auf die gewünschte Ausgangsfeuchte gebracht. Die tatsächliche Oberfläche der Salzprobe bleibt eine offene Frage, mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche sind in Abb. 5.18 auf Seite 72 zu sehen. Der Messaufbau über einer Salzpfanne wurde unter anderen Gründen gewählt, um Mie-Streuung im DOAS-Licht auszuschlie-

ßen und so Erfahrung am neuen Aufbau zu sammeln. Solche Messungen sind in der Literatur noch nicht bekannt; wiewohl Flowreaktor-Messungen an einem FTIR-Aufbau bereits durch A. Frenzel durchgeführt worden waren [80].

3.2.4. Erzeugung des Aerosols

Das Aerosols wurden mit Ultraschallverneblern (Quick-Ohm, QUV-HEV FT25/16-A) erzeugt. Dazu wurden diese mit einer Stammlösung, die in allen Experimenten 1 g/l NaCl (Aldrich, 99 %, NaBr < 0.01 %) und variierbare Konzentrationen von NaBr (Riedel-De Haen 99 %) enthielt bis etwa 4 cm über den Schwingquarz befüllt. Dieser vibriert mit einer Frequenz von 1,63 MHz und bringt so die Lösung in Schwingung, die in der Mitte des Gefäßes hochgeschleudert wird und recht große Partikel mit Durchmessern im μ -Bereich erzeugt. Die in das Gefäß einströmende Nullluft reist diese Partikel mit in die Kammer, wo sie auf Grund der Oberflächenspannung des Wassers auf die Sättigung von Chlorid eindampfen (siehe dazu Arbeiten zur Köhlertheorie, wie z.B. Wex et al., 2005 [216]). Die Chloridkonzentration der Stammlösung beeinflusst so den finalen Durchmesser der Partikel. Für die gegebene NaCl-Konzentration ergibt sich ein Durchmesser von etwa 350 nm. Dieser Wert kann durch chemische Austauschprozesse durchaus nach oben variieren; wenn z.B. molekulares Chlor in der Gasphase bereits bei der Erzeugung des Aerosols vorliegt, so kann dieses im Austausch mit dem Bromid der Flüssigphase durch Mechanismus R2.29 als Chlorid in die Aerosoltropfen gelangen, was sich schließlich auf deren Größe auswirkt.

Da die vernebelte Lösung stets gemäß der Köhler-Gleichung auf die Chlorid-Sättigung von 6.1 mol/l eindampft, erhöht sich proportional auch die Konzentration der anderen Bestandteile. Das Verhältnis zwischen Chlorid und Bromid bleibt bestehen $\theta = \text{Cl}^-/\text{Br}^- = \text{konst.}$ Mit dem gemessenen Volumen der Aerosolteilchen, das hier dem Flüssigwasser-gehalt (f_{wg}) des Aerosols entspricht, lässt sich die Anzahl der Bromid-Ionen pro cm^3 Luft angeben:

$$n_{\text{Br}^-} = c_{\text{Br}^-} \cdot f_{wg} \cdot N_A \cdot 10^{-3}. \quad (3.6)$$

Analoges gilt für Chlorid. Diese Zahl ist die maximale Verfügbarkeit der Bromatome und gibt im Fall der vollständigen Aktivierung von Bromid die Summe über alle Br_x Moleküle in der Gasphase an. Für die Experimente wurden verschiedene Verhältnisse θ zwischen Chlorid und Bromid gewählt. Im Meerwasser beträgt dieses Verhältnis etwa 650, vgl. Tab. 1.1. In den durchgeführten Experimente beträgt θ zwischen 2100 und 11.5, was zum Einen durch die Untersuchung des Einflusses von Bromid auf die Aktivierung von Chlorid und zum Anderen durch die Nachweisgrenze des DOAS-Instruments begründet ist.

3.2.5. Datenaufzeichnung

Während dieser Arbeit wurde mit LabView ein Messprogramm erstellt. Es steuert und protokolliert die Daten aller Instrumente und Sensoren. Das Ausgabeformat ist ASCII mit Messwerten in Spalten. Ein Header in jeder Datei enthält sowohl Datum und Uhrzeit des Messbeginns als auch die Namen aller Spalten. Die Zeit ist in UTC angegeben. Die Zeitauflösung wurde auf 1 s festgelegt, damit die Dateien in der Größe handhabbar bleiben - tatsächlich wurde der A/D-Wandler mit 1 kHz ausgelesen und die Werte gemittelt. Durch das Auslesen der Photodiode über der Kammer ist der Einschaltzeitpunkt des Sonnensimulators sekundengenau bekannt. Das Programm berechnet außerdem eine Korrektur der Ozon- und NO_x-Messungen, da diese Gase auf dem Weg zum Messinstrument in den Schläuchen nicht mehr dem Sonnensimulator ausgesetzt sind und sich zwangsläufig umwandeln. Dazu muss das Volumen des Schlauchs, das die Instrumente mit der Kammer verbindet und die Strömungsgeschwindigkeit eingegeben werden. Bei der gegebenen Schlauchlänge von 2 m und etwa 2 l/min ist die Korrektur marginal. Das Programm ist auch in der Lage einen konstanten Überdruck in der Kammer zu halten, was wegen der periodischen Kühlung des Kältelabors nicht trivial ist. Dazu wurde eine dynamische Steuerung des Nullluft Massenflussreglers (Mykrolis, 30 l/min) programmiert. Das Haupt-Programm ist im Anhang auf S. 99 abgebildet.

3.3. Modellbildung

Da die Chemie der durchgeführten Versuche ein komplexes chemisches System umfasst, sind Modelle hilfreich zum Verstehen der stattgefundenen Experimente. Chemische Systeme können durch Differentialgleichungen dargestellt werden. Die Reaktionspartner sind darin durch die Reaktionsraten k miteinander verknüpft. Es werden drei Reaktionsordnungen unterschieden:

$$-\frac{d}{dt}[A]_t = k_A[A]_t \quad (3.7a)$$

$$-\frac{d}{dt}[A]_t = k_{AB}[A]_t[B]_t \quad (3.7b)$$

$$-\frac{d}{dt}[A]_t = k_{ABM}[A]_t[B]_t[M] \quad (3.7c)$$

wobei 3.7a thermische Zerfälle und Photolysereaktionen darstellt, 3.7b beschreibt die Situation zweier miteinander reagierender Moleküle, während 3.7c für Reaktionen steht, die aus Gründen der Impulserhaltung ein drittes Molekül als Stoßpartner brauchen, was diese Reaktionsklasse druckabhängig macht. Diese chemischen Gleichungen können in Differentialgleichungen übersetzt und mittels numerischer Verfahren von einem

Computer gelöst werden. Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation können neue Fragestellungen entstehen. In dieser Arbeit standen zwei Modelle zur Verfügung die sich im Anwendungsprofil unterscheiden:

- HaloBox
- CAABA/MECCA [175]

3.3.1. Das Gasphasenmodell HaloBox

Während der vorliegenden Arbeit wurde eigens für die Salzpflanzenversuche ein 0D-Modell der Gasphasenchemie mit Behandlung der Halogene in der Facsimile-Programmiersprache erstellt. Es enthält neben den anorganischen Gasphasenreaktionen aus dem Anhang (S. 100), den weiter unten beschriebenen Master Chemical Mechanism - VOC-Mechanismus. Das Modell verfügt auch über eine Anpassung freier Parameter, denn nicht alle Größen, die auf den Ausgang eines Experiments Einfluss haben, können direkt gemessen werden. Anhand der messbaren Konzentrationsverläufe können jedoch Rückschlüsse auf diese Unbekannten gezogen werden. Beispiele für solche Größen sind die Br_2 -Quellstärke der Salzpflanze oder die Anfangskonzentration der salpetrigen Säure in der Kammer. Das Modell errechnet dazu, durch iterative Simulation der Messdaten $[X]_t$, optimale Werte des unbekannten Parameters P , Gleichung 3.8 nimmt so ein Minimum ein:

$$\int_{t_1}^{t_2} \{ [X_i]_t^{\text{sim}}(P) - [X_i]_t^{\text{mess}} \}^2 dt = \chi^2 \rightarrow \text{Min} \quad (3.8)$$

Sind die Auswirkungen verschiedener Unbekannter auf das chemische System nicht gleichartig, so können simultan mehrere Größen $P = P_{1...n}$ auf diese Weise berechnet werden. Solche Parameteranpassungen wurden z.B. im Vorexperiment zur Ermittlung der KW-Quelle der Teflonfolie (s. Abs. 3.2.2) durchgeführt (s. Abb. 5.3 auf S. 52). Dazu wurden die gemessenen Werte von Ozon und NO_x dem Modell vorgegeben und eine Quelle unbekannter Größe $[Q]$ bestehend aus n-Pentan oder Toluol mit unbekannter Freisetzungsrate κ als Parameter durch wiederholte Modellläufe so angepasst, dass die quadrierte Differenz zwischen Experimentaldaten und Simulation in Gl. 3.8 ein Minimum annahm. Die KW-Quelle wurde dabei exponentiell dargestellt:

$$\frac{d[Q]}{dt} = -\kappa[Q], \quad (3.9)$$

sodass die Differentialgleichung der emittierten KW-Spezies um

$$\frac{d[\text{KW}]}{dt} = -k[\text{KW}][\text{OH}] + \kappa[Q]. \quad (3.10)$$

erweitert wird. Ähnlich wurden die Quellen von Br₂, Cl₂ und BrCl zur Simulation der Salzpfannenversuche aus Abs. 5.3, als Vereinfachung der tatsächlich stattfindenden Naschemie zur Überprüfung der Gasphasenchemie, dargestellt.

Die tatsächlichen Abbauwege der KW wurden im Modell durch Implementierung des Master Chemical Mechanism (MCM, v3.0) [183, 115] simuliert. Der MCM beschreibt den Abbau der VOC bis zum CO₂. Das Nachvollziehen der KW-Chemie ist einer der Schlüssel zum Verständnis der Experimente zur Halogenfreisetzung. So ist die Reaktion von Bromatomen mit Aldehyden (R2.18) die wichtigste Br-Senke. Die Konzentration der Aldehyde ergibt sich dabei aus dem Abbau der Vorläufersubstanzen durch OH und Cl-Radikale. Da der komplette Mechanismus mit 143 Ausgangssubstanzen und über 5500 Zwischenspezies zu umfangreich ist, wurden einige Anpassungen vorgenommen:

- Es wurden nur die relevanten Substanzen aufgenommen. Dies sind, neben den Spezies aus Tabelle 3.3 (außer TMB), 2,2-Dimethylpropan, Ethanol, 1,2-Propandiol, Ethen und Methan, wobei die letzten vier als Verunreinigungen in die Kammer gelangen können: Methan als unverbrannter Rest in der Nullluft aus der Atmosphäre, Ethen als Betriebsstoff des UPK-Ozonalysators bei Falschbedienung, Propandiol bei Kontamination durch Frostschutzmittel und Ethanol als Vertreter typischer Lösungsmittel und von Butanol, dem Betriebsmittel des Teilchenzählers. 2,2-Dimethylpropan wurde wegen der ähnlichen Struktur und Reaktionskonstanten [7, 8] als Ersatz für TMB zur Simulation genommen; die Reaktionskonstanten wurden entsprechend angepasst. Der Versuch im Experiment das TMB durch Neopentan zu ersetzen, scheiterte zunächst an der Überlagerung der GC-Retentionszeit mit n-Pentan. Später wurden sowohl TMB als auch n-Pentan durch 2,2,4-Trimethylpentan und 2,2-Dimethylpropan im Experiment ersetzt.
- Der MCM kennt 34 verschiedene Photolysefrequenzen für die Sonneneinstrahlung in den mittleren Breiten, davon werden 14 für eine Vielzahl ähnlicher Stoffe verwendet. Für den Einsatz an der Teflonkammer wurden alle Photolysedaten angepasst.
- Aus Literatur bekannte Reaktionen der Aldehyde mit Br-Atomen wurden hinzugefügt.
- Die Reaktion von Toluol mit Cl-Atomen wurde hinzugefügt.
- Aldehyde und Ketone wurden wie RO₂-Radikale gruppiert, sodass Konzentrationen dieser Gruppen ausgegeben werden können.
- Für alle Substanzen wurde eine exponentielle Verdünnungsfunktion eingetragen

und für Ozon eine zusätzliche Wandsenke wie sie in den Vorversuchen im Abs. 5.1.1 auf S. 49 beschrieben wird.

Für die Berechnung der OH-Radikale aus der Konzentration von Ozon und Wasser nach Reaktion R2.2 muss die abs. Konzentration des Wassers bekannt sein. Das Modell berechnet den absoluten Wassergehalt der Luft aus der rel. Feuchte ϕ und der Temperatur T zum Startzeitpunkt über den Partialdruck des Wassers p_w R2.2:

$$p_w = \phi \cdot 6.1 \cdot 10^{\frac{7.5(T-273.15)}{T-35.95}}. \quad (3.11)$$

Daraus ergibt sich der Wassergehalt der Luft W in kg/m³ zu:

$$W = \frac{p_w}{R_w T} \quad (3.12)$$

mit $R_w = 461.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, der spezifischen Gaskonstante des Wassers. Die Umrechnung in eine Konzentrationsangabe lautet:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{W \cdot N_a}{M \cdot 10^3} \quad (3.13)$$

mit $M=18 \text{ g/mol}$, der molaren Wassermasse und der Avogadrozahl N_a .

3.3.2. CAABA/MECCA

Zur Simulation von Aerosolexperimenten wurde das CAABA/MECCA (Chemistry As A Boxmodel Application / Module Efficiently Calculating the Chemistry of the Atmosphere) benutzt, welches in Sander et. al 2011 [175] beschrieben ist; an dieser Stelle folgt eine kurze Zusammenfassung. Es umfasst die Chemie der troposphärischen Grenzschicht mit den wichtigsten VOC und beinhaltet den Austausch zwischen Gas und wässriger Phase sowie ein Modul mit heterogener Chemie. Das Modell wurde im 0-D Boxmodus, dh. ohne Transport, betrieben. Die Photolysefrequenzen wurden dem Sonnensimulator angepasst und der Tagesgang abgeschaltet. Der interne VOC-Mechanismus wurde beibehalten. Eine vollständige Auflistung der Reaktionen von CAABA/MECCA findet sich im Anhang.

4. Licht des Sonnensimulators und die Molekülphotolyse

Viele chemische und biologische Prozesse können erst durch Lichteintrag ablaufen, so kann die Freisetzung der Halogene nach Reaktion R2.12 auch nur unter bestimmten Lichtbedingungen stattfinden. Durch die Energiezufuhr, die viele Moleküle aufgrund ihrer internen Struktur durch die Lichtquanten erfahren, können einzelne Atome bzw. Teile des Moleküls aus dem Molekülpotential ausbrechen. Diese Resonanz der Moleküle ist abhängig von der Wellenlänge und wird in ihrer Gesamtheit durch Absorptionswirkungsquerschnitte beschrieben. Die entstehenden Fragmente sind oft radikalischer Natur und beeinflussen die Chemie stark.

4.1. Der aktinische Photonenfluss

Die photochemische Wirkung, die eine Lichtquelle auf ihre Umgebung ausübt, kann durch den *aktinischen Photonenfluss* quantifiziert werden. Dieser stellt die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde aus allen Raumrichtungen eine Fläche passieren, gegen ihre Energie und bezieht so das Streulicht mit ein.

Zur Bestimmung des aktinischen Flusses müssen

- das Lichtspektrum (s. Abs. 4.1.3) und
- die Photolysefrequenz $J(A)$ eines Stoffes A (s. Abs. 4.1.1)

gemessen werden, mit der anschließenden Normierung des Spektrums auf die Photolysefrequenz. Typischerweise wird dazu die Photolysefrequenz von NO_2 aus dem photostationären Zustand von NO, NO_2 und Ozon mit einem NO_x und Ozonanalysator nach

$$J(\text{NO}_2) = \frac{k[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]}, \text{ mit } [\dot{\text{NO}}]_t = [\dot{\text{NO}}_2]_t = [\dot{\text{O}}_3]_t = 0 \quad (4.1)$$

bestimmt. Um den besonders wichtigen UV-Bereich zu erfassen kann auch $J(\text{Cl}_2)$ bestimmt werden.

4.1.1. Cl₂-Aktinometrie

Die Photolysefrequenz des im UV absorbierenden Chlormoleküls [130] lässt sich mit Hilfe der Radical-Clock-Methode (RCM) aus Abs. 3.2.1 messen [33]. Einer entsprechenden Lichtquelle ausgesetzt, photolysiert Cl₂ zu zwei Cl-Radikalen, welche rasch mit den im Überschuss stehenden Kohlenwasserstoffen zu HCl abreagieren. Für Cl-Radikale gilt:

$$[\dot{\text{Cl}}]_t = 2 \cdot J(\text{Cl}_2)[\text{Cl}_2]_t - \sum_i k_i [\text{Cl}]_t [\text{KW}_i]_t \quad (4.2)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung für $i = 1$ und $[\text{KW}]_t = \text{konst.}$ (da im Überschuss) lautet:

$$[\text{Cl}]_t = -\frac{2 \cdot J(\text{Cl}_2) \cdot [\text{Cl}_2]_{t=0}}{J(\text{Cl}_2) - k[\text{KW}]} e^{-J(\text{Cl}_2)t} + c \cdot e^{-k[\text{KW}]t}. \quad (4.3)$$

und liefert damit einen bi-exponentiellen Verlauf der Chloratome, woraus sich $J(\text{Cl}_2)$ ablesen lässt. Die Messung der Chloratome nach direkter Injektion von Cl₂ wurde im Dez. 2008 zweimal durchgeführt (Abb. 4.1.a. und 4.1.b). Frühere Experimente durch Palm et al. [151] zeigen die e-tel-Zeit von $[\text{Cl}_2]_t$ bei 30 min, was verglichen mit der Zeitauflösung der GC (vgl. Abs. 3.1.5) schnell ist. Ein Lochblech schwächte dazu die Intensität des Sonnensimulators auf 17 % ab, der Betrag der Abschwächung war zuvor mit einem Solarpanel ($A=100 \text{ cm}^2$) bestimmt worden. Durch trockene Luft ($< 3 \text{ \% r.F.}$) und wenig Ozon ($< 1 \text{ ppb}$) konnte die Entstehung von OH-Radikalen verhindert werden. Nach den Kohlenwasserstoffen wurde das Chlor mit einer μl -Gasspritze einem Druckgefäß (Aldrich, Reinheit 4.5, 0.5 l) entnommen und in die Kammer injiziert, dabei wurden die Edelstahloberflächen der Spritze sofort angegriffen und korrodiert. Nach einer Durchmischungszeit von 30 min wurde das Licht eingeschaltet. Die Auswertung der $[\text{Cl}]_t$ -Profile aus den

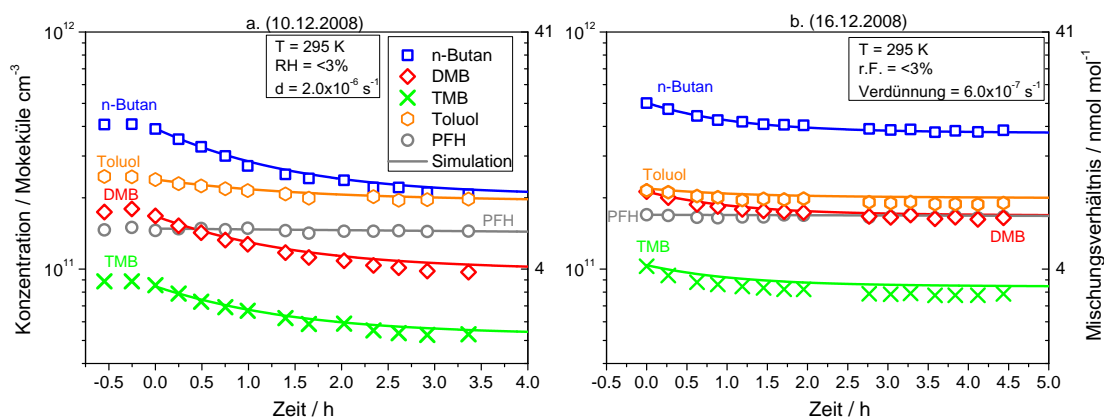


Abbildung 4.1.: Berechnung von $J(\text{Cl}_2)$ durch HALOBOX-Simulation der KW-Messungen vom a.) 10.12.08 und b.) 16.12.08

KW-Daten, dargestellt in Abb. 4.2, zeigt das bi-exponentielle Verhalten der Chloratome nach Gl. 4.3. Um die unbekannte Photolysefrequenz als auch die Anfangsmenge des Cl_2 zu bestimmen wurde wiederholte HALOBOX-Simulation der KW-Daten im Sinne von Abs. 3.3.1 durchgeführt, das dabei gewonnene Optimum ist ebenfalls in den Abb. 4.1 und 4.2 dargestellt. Die gefundene Startmenge $[\text{Cl}_2]_{t=0}$ ist viel kleiner als die aus Ablesen der Spritze ermittelte, was mit der oben erwähnten Korrosion der Spritze zusammenhängt. Die gefundenen Photolyseraten beider Messungen liegen nahe beieinander, wie Tabelle 4.1 zusammenfasst.

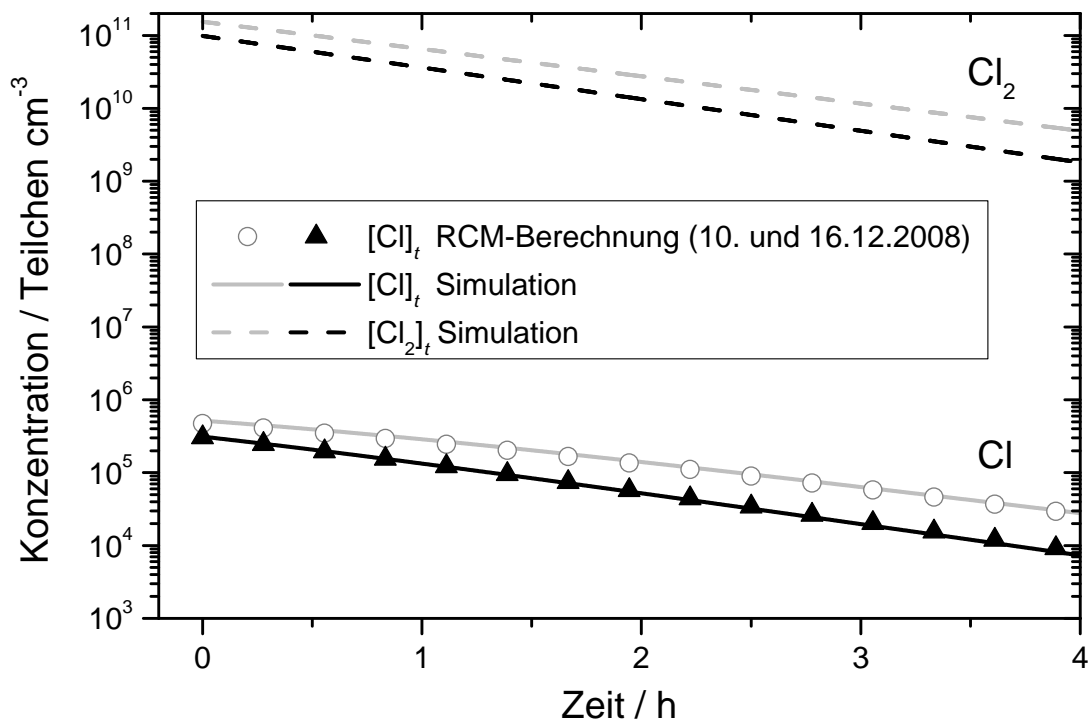


Abbildung 4.2.: Bi-exponentielle Verläufe der Cl-Atome in der Cl_2 -Aktinometrie und die dazugehörigen HALOBOX-Simulationen samt Cl_2

Tabelle 4.1.: Ergebnisse der Cl_2 -Aktinometrie: $[\text{Cl}_2]_{t=0}^{\text{inj}}$ ist der von der Spritze abgelesene, $[\text{Cl}_2]_{t=0}^{\text{sim}}$ der aus den KW-Daten zurückgerechnete Cl_2 -Anfangswert

Datum	$[\text{KW}]_{t=0}^{\text{tot}}/\text{ppb}$	Inj. Cl_2	$[\text{Cl}_2]_{t=0}^{\text{inj}}/\text{ppb}$	$[\text{Cl}_2]_{t=0}^{\text{sim}}/\text{ppb}$	$J(\text{Cl}_2)/\text{s}^{-1}$
10.12.08	36	500 μl	143	6	$1.42 \cdot 10^{-3}$
16.12.08	42	70 μl	20	4	$1.66 \cdot 10^{-3}$

4.1.2. Intensitätsverlust durch Abbrand der Lampen

Mit Hilfe unveröffentlichter Daten zur Photolyse von NO_2 (Abb. 4.3) nach Gl. 4.1 von W. U. Palm an einer Metaldampflampe (Osram, HMI, 4 kW) können die Auswirkungen der Alterung der Lampen auf die Lichtintensität abgeschätzt werden. Der Abbrand der Elektroden verursacht Metallablagerungen im Inneren des Glaskolbens, welche zur raschen Intensitätsabnahme in den ersten 800 Betriebsstunden führen.

Anfang 2009, also nach den oben beschriebenen Messungen zur Cl_2 -Photolyse, wurden

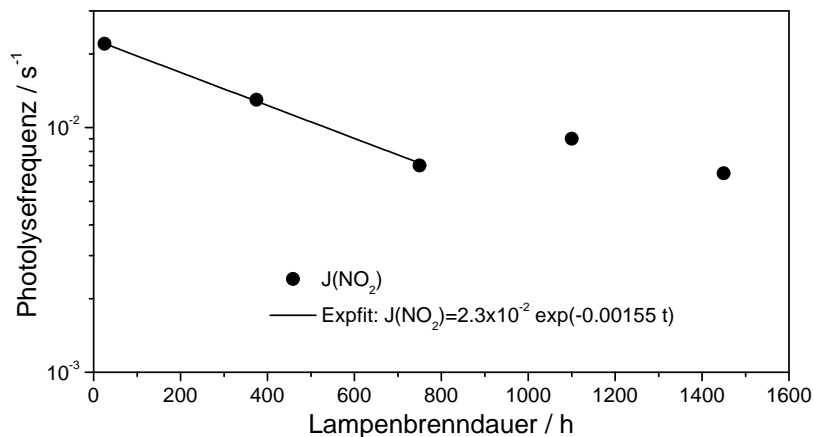


Abbildung 4.3.: Intensitätsabnahme des Sonnensimulators in Abhängigkeit von der Betriebsdauer, gezeigt anhand von $J(\text{NO}_2)$ -Messungen von W. U. Palm (unveröffentlicht)

vier Lampen ersetzt. Die neue Intensität wurde im Zusammenhang mit HNO_2 -Messungen aus $J(\text{HNO}_2)$ bestimmt (vgl. Abs. 5.1.1). Damit lag zum Zeitpunkt der HNO_2 -Messungen $J(\text{Cl}_2)$ bei $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die vier gewechselten Lampen waren zu dem Zeitpunkt laut Lampenlogbuch bereits 400 h in Betrieb gewesen. Aus diesen Informationen kann eine minimale und maximale Intensität des "7-HMI"-Sonnensimulators abgeschätzt werden. Eine maximale Intensität wäre mit sieben neuen Lampen in den ersten Betriebsstunden gegeben, während die minimale Intensität durch sieben fast abgebrannte Lampen erzeugt wird. Typisch ist aber ein gemischter Zustand aus alten und neuen Lampen. Dieser gemischte Zustand kann als *sieben Lampen nach 800 Betriebsstunden* definiert werden, also beim Übergang zur zeitlich stabileren Intensität, aus Abbildung 4.3. Die maximale Photolyserate ist $J_{\max}(\text{Cl}_2) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, die minimale $J_{\min}(\text{Cl}_2) = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Im typisch gemischten Zustand nach obiger Definition ist die Photolyserate des Chlormoleküls am 8.4 kW-Sonnensimulator des Teflonkammeraufbaus:

$$J(\text{Cl}_2) = 1.55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (4.4)$$

4.1.3. Das Lichtspektrum des Sonnensimulators

Die Messung des Lichtspektrums wurde mit dem in Abs. 3.1.6 vorgestellten DOAS-Spektrographen durchgeführt. Dazu wurde die Fasereinkopplung auf eine Lampe ausgerichtet. Wegen der hohen Intensität wurde die Belichtungszeit auf 75 % der Vollaussteuerung gesetzt, die Spektren wurden im Nachhinein normiert. Aufgezeichnet wurde der Bereich 250 – 750 nm in 60 nm-Schritten. Die einzelnen Aufnahmen wurden im Überlappungsbereich zusammengefügt und mit der Empfindlichkeitskurve aus Abb. 3.5 korrigiert. Das Spektrum wurde aus Energieeinheiten in Quanteneinheiten umgerechnet und auf $J(\text{Cl}_2)$ aus Gl. 4.4 normiert. Abbildung 4.5 zeigt sowohl das endgültige Spektrum als auch den Vergleich mit anderen Spektren, zusätzlich vergrößert ist der UV-Bereich in Abbildung 4.4 dargestellt. Dieser zeigt:

- Wie im ungefilterten Siekmann-HMI-Spektrum [192] gibt es im UV-Bereich deutliche Hg-Emissionen, wenn auch um drei Zehnerpotenzen kleiner. Da eine UV-Transmission durch Tempaxglas nicht möglich ist, muss die Ursache Streulicht sein, welches von den Wänden der Kältelabors in die Kammer reflektiert wird.
- Das Maximum der Sonneneinstrahlung bei 50° nördlicher Breite, berechnet mit TUV [129], Abb. 4.4) und StarSci [122], Abb. 4.5 (Bodenalbedo 0.2, 300 DU Ozon, aerosolfrei) bestätigt den Sonnensimulator als ein gutes troposphärisches Modell der Sonne. Im roten Bereich fällt die Leistung aufgrund der Wasserabsorption ab.
- Das W. Behnke-HMI-Spektrum [29] wurde im ähnlichen Aufbau mit gleichem Sonnensimulator gemessen. Seine Intensität gegenüber dem Spektrum dieser Arbeit ist jedoch höher. Es ist anzunehmen, dass es an sieben neuen Lampen gemessen wurde.
- Das HMI-Spektrum von Palm [151] wurde an solarisiertem Filterglas gemessen, es ließ deutlich weniger UV-Licht durch als das neue Glas der vorliegenden Arbeit.

4.2. Mögliche Fehlerquellen

In die Messung des Lampen und in ihren täglichen Betrieb gehen zahlreiche Parameter ein, die die tatsächliche Intensität von der gemessenen unterscheiden können. In den täglichen Betrieb geht das Alter und die Anzahl der brennenden Lampen ein. Während die Anzahl linear eingeht, gehorcht die Intensitätsabnahme durch das Altern einem exponentiellen Gesetz. Wichtig ist auch der Streulichtschutz rund um den Sonnensimulator, ist dieser offen ist das Licht in der Kammer eher stratosphärischer Natur. Auch die Messung ist fehlerbehaftet. So konnte das Spektrometer wegen der hohen Intensität nicht

direkt in den Lichtbogen ausgerichtet werden, sondern etwas seitlich auf den metallischen Reflektor. Zudem erfasst das Spektrometer etwa 80 nm gleichzeitig, danach muss das Gitter gedreht werden. Durch die Etalon-Strukturen (s. Abb. 3.5) können einzeln gemessene Fragmente Spektrums schief zu einander stehen. Dies wurde durch Messung eines Schwarzkörperstrahlers, dessen Spektrum vorlag, zwar korrigiert, dennoch ist dies eine Fehlerquelle. Der Vergleich zwischen dem Spektrum dieser Arbeit mit der Messung von Palm et al., 1997 in Abb. 4.4 zeigt jedoch recht gute Übereinstimmung. Das Palm'sche Spektrum hat weniger UV-Licht, da der Glasfilter nach mehr als zehn Jahren betrieb bereits solarisiert war, in dieser Arbeit wurde hingegen ein neuer Glasfilter verwendet. Insgesamt liegen die NO_2 - und die Cl_2 -Aktinometrie auf etwa 25 % überein (die NO_2 -Aktinometrie wurde zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt).

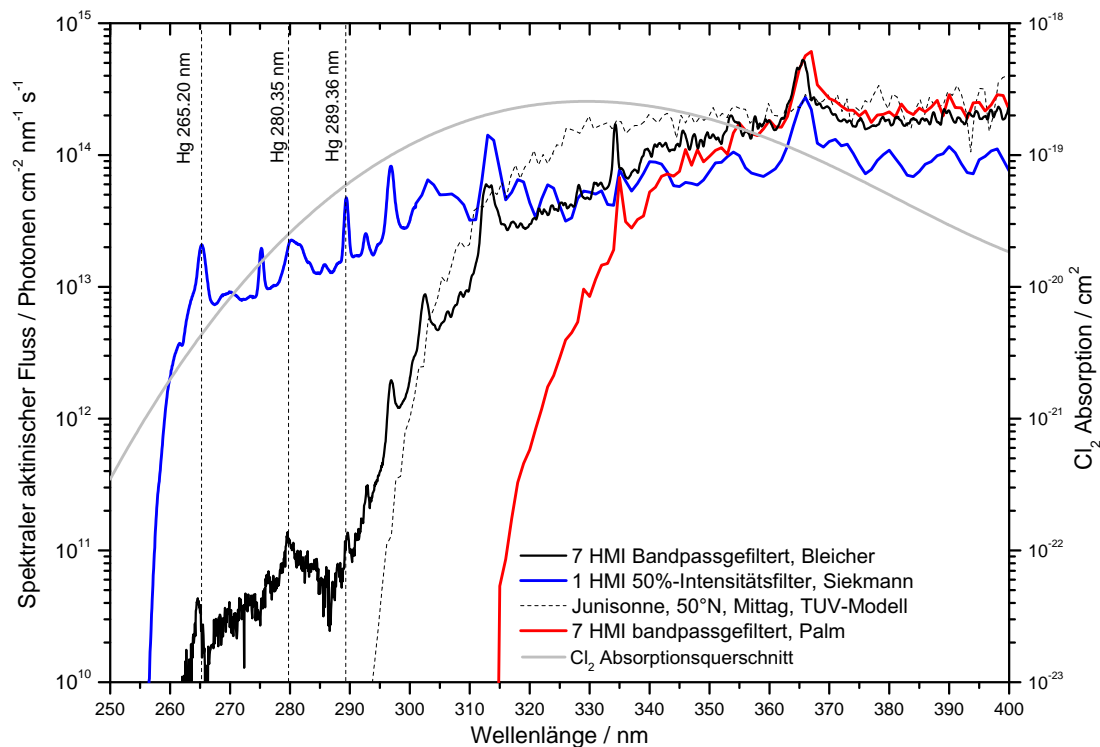


Abbildung 4.4.: UV-Anteil verschiedener Lichtquellen und die Cl_2 -Absorption [130]

4.3. Berechnung der Photolysefrequenzen

Aus einem bekannten aktinischen Photonenfluss ζ lassen sich Photolysefrequenzen vieler Stoffe berechnen:

$$J(\text{A}) = \int_0^{\infty} \sigma_{\text{A}} \cdot \phi_{\text{A}} \cdot \zeta d\lambda \quad (4.5)$$

mit der Quantenausbeute ϕ und dem Wirkungsquerschnitt σ . Wirkungsquerschnitte und Quantenausbeuten sind für viele anorganische Stoffe in der Literatur bekannt, im organischen Bereich dagegen sind Daten aufgrund der Vielfältigkeit der Substanzen oft nicht verfügbar. So müssen Werte von Modellsubstanzen [183] auf eine Vielzahl weiterer Stoffe übertragen werden.

Der Vergleich in Tabelle 4.2 auf S. 4.2 zeigt Photolysefrequenzen an unterschiedlichen Lichtquellen. Der Sonnensimulator der Teflonkammer hat dabei ähnliche Werte wie die troposphärische Sonneneinstrahlung in Deutschland, wobei die Intensität des UV-Lichts gegenüber der Sonne leicht erhöht ist, was die Entstehung von angeregten Radikalen in der Kammer fördert.

Tabelle 4.2.: Vergleich der Photolysefrequenzen relevanter Spezies bei unterschiedlichen Lichtbedingungen in s^{-1} . Zahlen zwecks besserer Lesbarkeit gerundet, vollständige Werte befinden sich im Anhang A. Der Exponent gilt für alle Werte der Zeile.

Substanz	7 HMI	1 HMI	Sonne	Sonne	Exp.	Quelle
		50%	Juni	Dez.	10^{-x}	$[\sigma], [\phi]$
Ozon und Hyperoxide						
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$	25	2000	25	2.5	6	[39],[133]
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}$	2	3	5	3	4	[39],[133]
H_2O_2	4	20	7	2	6	[128, 139, 146, 208]
Halogene						
Cl_2	1.55	1.1	2.4	1	3	[130]
Br_2	17	7	35	22	3	[131],[109, 47]
I_2	7	2.5	17	12.5	2	[174]
BrCl	7	3	11	6	3	[131]
ICl	11	5	25	15	3	[189]
IBr	3	1	7	5	2	[189]
Halogenoxide						
ClO	12	230	15	2	5	[182]
BrO	2	2	4	1	2	[217]
IO	11	5	20	10	2	[197]
OCLO	5	3	7	3	2	[39]

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.2: Photolysefrequenzen – Fortsetzung

Substanz	7 HMI	1 HMI	Juni	Dez.	Exp.	$[\sigma],[\eta]$
OBrO	20	8	50	35	2	[121]
ClOOCl	8	20	15	4	4	[64, 152, 43]
Hyperhalide						
HOCl	17	20	28	9	5	[18]
HOBr	1,5	1	2	1	3	[150]
HOI	6	3	6	5	3	[23]
Stickoxide						
NO ₂	6,7	3,8	9	4	3	[46],[83]
NO ₃ → NO ₂ + O	10	3	20	15	2	[181],[116]
NO ₃ → NO + O ₂	11	2	23	18	3	[181],[116]
N ₂ O ₅ → 2 NO ₂ + O	5	130	9	2	7	[97, 98],[178]
N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	2,5	8	4	1	5	[97, 98],[178]
N ₂ O ₅ → NO ₃ + NO + O	1,5	500	-	-	8	[97, 98],[178]
Stickstoffsäuren						
HONO	15	10	20	7	4	[40]
HNO ₃	35	700	50	9	8	[44]
HNO ₄	20	600	30	5	7	[193]
Halogenierte Stickoxide						
ClNO ₂	20	40	35	10	5	[82]
ClONO ₂ → ClO + NO ₂	4	15	7,5	2	6	[45],[91]
ClONO ₂ → Cl + NO ₃	3	3,5	4	1,5	5	[45],[91]
BrNO ₂	3,7	2,5	6,2	3,2	3	[185]
BrONO ₂ → BrO + NO ₂	2	2	3	1,5	4	[11],[195]
BrONO ₂ → Br + NO ₃	7	6	11	5	4	[11],[195]
BrONO ₂ → BrNO ₂ + O	6	90	6	1	5	[11],[195]
INO ₂	2	2	3	1	3	[42]
IONO ₂	3,5	3	5	2	2	[143]
Kohlenwasserstoffe						

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.2: Photolysefrequenzen – Fortsetzung

Substanz	7 HMI	1 HMI	Juni	Dez.	Exp.	$[\sigma], [\eta]$
CH_3Br	2	750	-	-	10	[90]
CH_2Br_2	100	37000	1.5	-	10	[140, 89, 144]
CHBr_3	40	5300	30	5	8	[88, 141]
CH_2BrCl	1.5	600	-	-	9	[149]
CHCl_2Br	200	9000	230	3	9	[149]
CHClBr_2	20	3000	10	1	8	[149]
CH_3I	4	170	5	1	6	[162]
CH_2I_2	4	8	8	2	3	[144]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	5	220	7.5	1	6	[168]
CH_2ClI	7.5	70	15	3	5	[168]
$\text{HCHO} \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$	10	40	30	5	6	[134],[110]
$\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2$	2	3	5	1	5	[134],[110]
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	25	250	50	5	7	[132],[137]
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4$	5	2000	-	-	9	[132],[137]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CHO}$	2	8	4	1	5	[132],[55]
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	25	300	40	5	7	[118],[207]
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	10	120	20	2.5	7	[118],[207]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	1.5	2	3	1	6	[87],[137]
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}$	30	750	35	3	8	[86],[112]
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow 2 \text{CH}_3 + \text{CO}$	10	250	20	2	8	[86],[112]
$\text{CH}_3\text{COCHCH}_2 \rightarrow \text{Prod.}$	10	20	25	7	6	[87],[87]
CH_3OOH	3	10	5	1	6	[208],[111]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{CHO}$	5	20	11	2	6	[132],[199]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$	3	10	5	1	6	[132],[199]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHO}$	5	3	7	4	4	[135],[54]
$\text{CHOCHO} \rightarrow 2 \text{CO} + \text{H}_2$	170	190	340	7	3	[210]
$\text{CHOCHO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CO}$	2.5	2.8	5	1	6	[210]
$\text{CHOCHO} \rightarrow 2 \text{HCO}$	10	11	19	7	4	[210]

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.2: Photolysefrequenzen – Fortsetzung

Substanz	7 HMI	1 HMI	Juni	Dez.	Exp.	$[\sigma],[\eta]$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	8	5	19	10	4	[132]
CH_3ONO_2	5	100	10	1	7	[166, 161, 201]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	10	150	10	2	7	[201]
i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$	10	200	20	4	7	[206, 166, 58, 201]
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$	10	150	15	3	7	[166, 206, 58]
t- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$	3	20	5	1	6	[165]

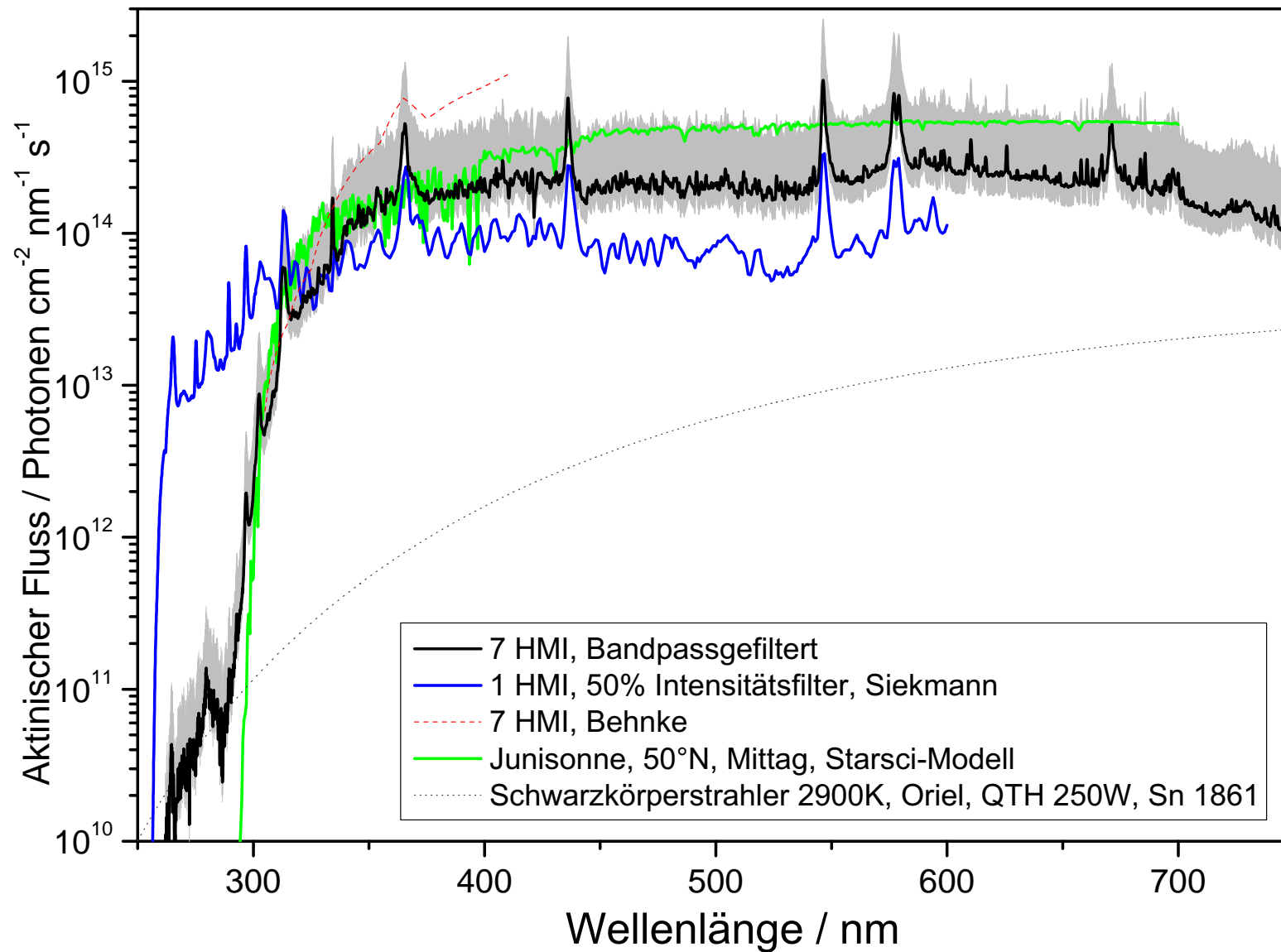


Abbildung 4.5.: Breitbandiger Vergleich der Spektren. Grau unterlegt ist der Varianzbereich durch Alterung der Lampen aus Abs. 4.1.2

-

5. Experimente

5.1. Vorexperimente und Methodenvvalidierung

5.1.1. Wandsenken und -quellen

In *trockener* Nullluft gibt es keinen Ozonverlust durch Photolyse, da die Senkenreaktion R2.2 entfällt und die erzeugten Sauerstoffatome mit dem Sauerstoffmolekül zurück zu Ozon reagieren. Bei bekannter Photolysefrequenz des Ozons lässt sich der Verlust in Abhängigkeit von der rel. Feuchte berechnen. Die Differenzen zwischen Rechnung und Messung, die in Abb. 5.1 dargestellt ist, entsprechen dem Wandverlust und betragen $1.6 \pm 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dabei zeigen O_3 -Messungen bei Dunkelheit eine Verlustrate von etwa $1.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ohne eine erkennbare Feuchteabhängigkeit. Bei der gesamten Kammeroberfläche von 13 m^2 entspricht es einer spezifischen Verlustrate von etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ pro Quadratmeter FEP-Folie. Die Teflonfolie kann jedoch auch eine Quelle für Gase sein, die auf die Chemie der Experimente Einfluss nehmen können. So ist FEP-Folie dafür bekannt Moleküle wie HONO anzureichern [51] und diese während der ersten Stunden abzugeben. Um eine solche Abgabe zu messen wurde die Kammer mit neuer Folie bespannt. Ein LOPAP-Instrument wurde zur Messung von Gasphasen HONO mit der Kammer verbunden. Abbildung 5.2 stellt die Messung von HONO, NO_x (welches hier das HONO-Signal aufgrund des Molybdän-Konverters beinhaltet), NO und Ozon zusammen dar. Beobachtet wurde ein konstant absinkendes HONO-Mischungsverhältnis aufgrund der Kammerverdünnung. Da die Nullluft zum Zeitpunkt dieses Vorexperimentes noch keine Aktivkohlefilter zur Reduktion von NO und NO_2 enthielt, blieb deren Mischungsverhältnis konstant. Mit dem Einschalten des Sonnensimulators kam es zu einer Photolyse von HONO und einer Produktion von Ozon. Da der Mechanismus R2.1 zur effizienten Ozonbildung RO_2 -Radikale benötigt, muss hier auch mindestens ein Kohlenwasserstoff durch die Folie abgegeben worden sein. Da Mechanismus R2.1 von RO_2 und damit auch von der RO_2 -Quelle abhängig ist (vgl. auch R2.6), geben die experimentellen Daten die Möglichkeit zum Rückschluss auf den Ausgangs-KW. Um herauszufinden welche KW-Spezies hier verantwortlich war, wurden Simulationen mit HaloBox so durchgeführt, dass dem Modell im Sinne von Abs. 3.3.1 eine KW-Quelle Q von unbekannter Größe vorgegeben wurde. Dabei wurde das Ausmaß der Quelle und die Abgaberate κ durch das

Modell optimal (nach Gl. 3.8) an die in Abb. 5.2 gezeigten Messdaten angepasst. Solche optimalen Simulationen sind für Q→Toluol und für Q→n-Pentan durchgeführt worden. Im Falle des n-Pentans lautet die DGL somit:

$$\frac{d[nC_5H_{12}]}{dt} = -k[nC_5H_{12}][OH] + \kappa[Q] \quad (5.1)$$

mit einer exponentiellen Quelle Q:

$$\frac{d[Q]}{dt} = -\kappa[Q]. \quad (5.2)$$

Abbildung 5.3 zeigt die Gegenüberstellung der optimalen Simulationen durch HaloBox mit Toluol und n-Pentan als RO₂-Vorläufersubstanz für den O₃-Produktionszyklus R2.1 zu den Messdaten aus Abb. 5.2. Zur Simulation musste die Lichtintensität gegenüber den Werten in Tab. 4.2 um 15 % linear über das komplette Spektrum nach oben skaliert werden, um den HONO Verlauf richtig wiedergeben zu können. Die Gegenüberstellung weist auf eine den Alkanen ähnliche Substanz hin, die eine Anfangskonzentration von ca. 110 ppb hatte. Es liegt nahe, dass diese Verunreinigung aus dem Herstellungsprozess der Teflonfolie stammt; laut Hersteller können Spuren von Propen enthalten sein, was die hohen Formaldehyd-

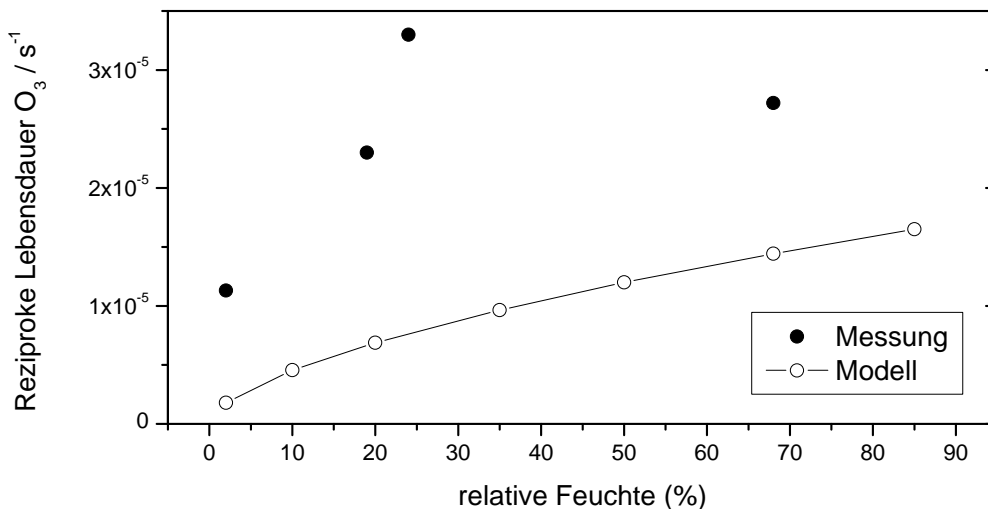


Abbildung 5.1.: Zusammenhang zwischen rel. Feuchte und dem Verlust von Ozon durch Reaktion R2.2. Der Unterschied zwischen dem HaloBox-Modell und Experiment ist auf die Wanddeposition zurückzuführen und beträgt hier $1.6 \pm 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ unter Betrachtung aller vier Messwerte. Die Messungen sind zwar in gereinigter Kammer durchgeführt worden; im Experiment bei 24 % rel. Feuchte gab es möglicherweise eine Kontamination durch KW. Wird dieses Experiment ausgeschlossen, so entspricht der Mittelwert aller Differenzen zwischen Modell und den experimentellen Daten dem Ozonverlust bei Dunkelheit von $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Konzentrationen in den ersten Messungen mit Salzpfeifen (nicht gezeigt) erklären kann ($\text{Propen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + \text{Rest}$). Auffallend im Vergleich zwischen der n-Pentan und Toluol Simulation ist das Mischungsverhältnis von entstehenden Ketonen (inkl. Formaldehyd) und RO_2 . Während letztere leicht mit Molekülen im Dublett-Zustand in Reaktion treten und somit über NO Ozon beeinflussen, sind Ketone stabile Moleküle und benötigen in zu ihrem weiteren Abbau diesem Kontext das OH-Radikal. Weitere Experimente belegten ein Absinken von HONO in den unteren ppt-Bereich nach einem Vorreinigen der Kammer durch Bestrahlung von Ozon bei hohen Feuchten. Auch ein Anstieg von Ozon blieb aus, sodass nach etwa zehn Stunden Vorreinigung die Kammer als rein betrachtet werden kann. In das Modell wurde deshalb nur die oben genannte Wanddeposition von Ozon aufgenommen.

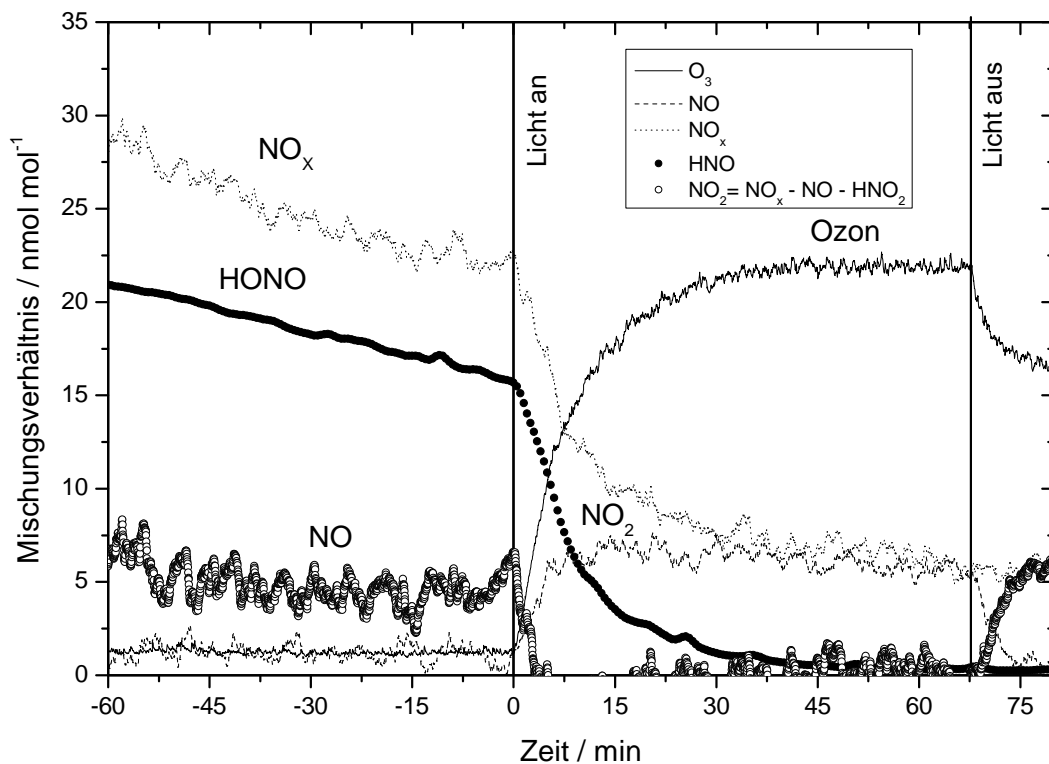


Abbildung 5.2.: Messung von NO_x , HONO und Ozon in einer neu bespannten Teflonkammer. Die statische Ladung der Folie hat das polare HONO akkumuliert, welches nun durch Spülung verdünnt wird. Zum Zeitpunkt dieses Vorexperimentes hatte die Nullluft keinen Aktivkohlefilter zur Reduktion von NO und NO_2 , sodass beide Spezies konstant waren (das NO_x -Signal enthält hier HONO). Mit dem Einschalten des Sonnensimulators kommt es zu einer Photolyse von HONO und einer Produktion von Ozon durch Mechanismus R2.1 und R2.6

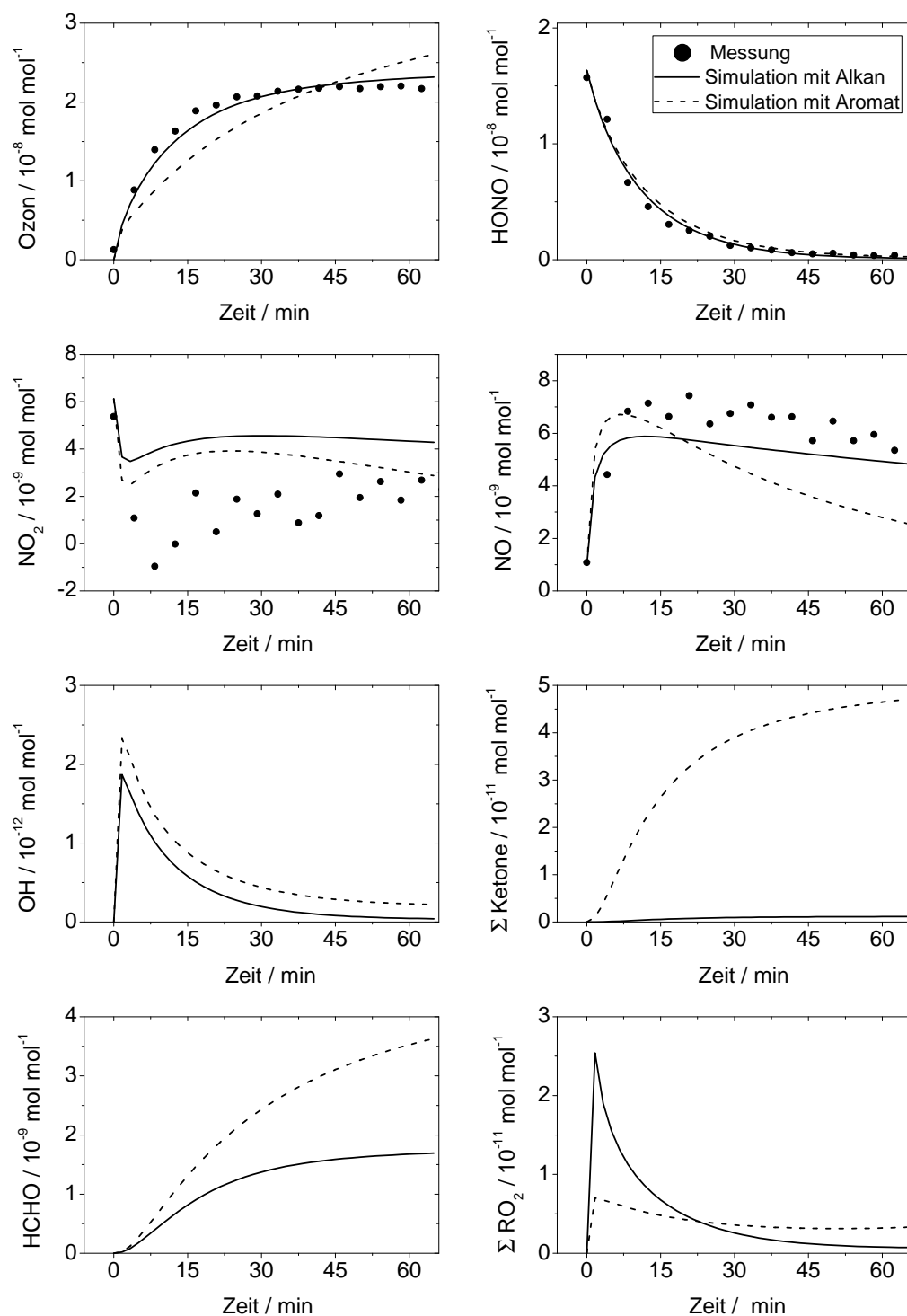


Abbildung 5.3.: Vergleich von zweier optimaler HaloBox-Simulationen der Messdaten aus Abb. 5.2 mit einer n-Pentan (110 ppb) bzw. einer Toluol (50 ppb) Quelle. Da die Daten durch die n-Pentan Simulation besser wiedergegeben werden, muss der gesuchte KW den Alkanen ähnlich sein. Tatsächlich benennt der Hersteller eine mögliche Propen-Verunreinigung.

5.1.2. Vorexperimente zur Radical-Clock-Methode

Mit der Radical-Clock-Methode (Abs. 3.2.1) und dem Modell stehen zwei unabhängige Verfahren zur Berechnung der OH-Konzentration bereit. Zur Validierung können beide an einem möglichst einfachen Experiment verglichen werden. Dazu wurde der Abbau von Toluol in ozonhaltiger Nullluft beobachtet und daraus die OH-Konzentration unter Vernachlässigung von Cl nach Gl. 3.3 berechnet. Da die Kammer neu und nicht vor gereinigt wurde dem Modell eine n-Pentan Quelle und HONO vorgegeben, sodass die experimentellen Daten optimal wiedergegeben wurden. Die OH-Konzentrationen berechnet durch RCM und das Modell stimmen mit $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ gut überein. Als weiteren Test wurden verschiedene Funktionen zur Interpolation der KW-Daten verwendet (s. Gl. 3.4). Geeignet sind (bi)-exponentielle und sigmoidale Funktionen, während Polynome und reziproke Funktionen bedingt brauchbar sind.

5.1.3. NO_2 -Vergleich des Ecophysics CLD 88p zum DOAS-Instrument

Zur Überprüfung der NO_2 -Kalibration wurde eine Vergleichsmessung zwischen dem ecophysics CLD 88p NO_x -Instrument (photolytischer Konverter) und dem DOAS Instrument durchgeführt. Dazu wurde das Letztere mit Breitbandspiegeln ausgestattet. Das Ergebnis in Abb. 5.4 zeigt eine gute Übereinstimmung in der Mischungsverhältnis, die Verzögerung des CLD88p gegenüber DOAS beträgt etwa 90 s. Diese Verzögerung wurde in allen Experimenten korrigiert.

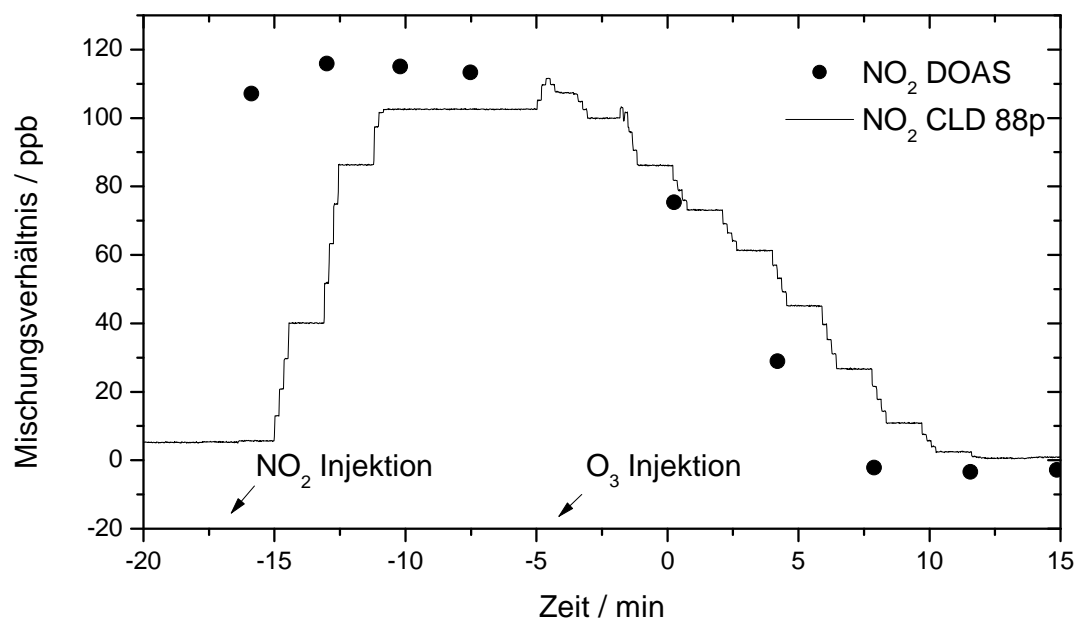


Abbildung 5.4.: Der Vergleich von NO_2 -Messungen zweier unabhängiger Instrumente zeigt eine Verzögerung des CLD 88p von 90 s

5.1.4. Fazit der Vorversuche

- Durch die Teflonfolie akkumulierte salpetrige Säure beeinflusst durch Abgabe von Hydroxy- und Sauerstoffradikalen das Experiment. Liegt die OH-Konzentration am Anfang des Experiments über 10^7 molek/cm³, bei injizierten KW im ppb-Bereich, so ist dies ein Hinweis auf eine Verunreinigung durch HONO. Eine Reinigung der Kammer mit Ozon und Bestrahlung muss bei hohen Luftfeuchten mindestens fünf Stunden andauern. Die Kammer muss außerdem, selbst in Zeiten, in denen keine Experimente laufen, bei Überdruck gehalten werden. Außerdem muss der Aktivkohlefilter halbjährig erneuert werden, um eine Zufuhr der Stickoxide aus Nullluft zu verhindern.
- Neue FEP-Folie ist mit einem alkanähnlichen KW (Propen?) behaftet und gibt diesen in den ersten Stunden an die Umgebung ab.
- HaloBox kann die Chemie von Chlor, Ozon, Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen hinreichend gut reproduzieren und stimmt in der Berechnung der OH-Radikale mit der Radical Clock-Methode gut überein.
- Es konnte durch eine BrO-Vergleichsmessung von Whitezelle und einem, horizontal über der Salzpflanne aufgebauten, Cavity-Enhanced-DOAS eine schnelle Durchmischung der Kammer belegt werden.
- In einer gereinigten Kammer konnten keine Halogenoxide mit einer Nachweisgrenze von 120 ppt belegt werden.
- Nach Reinigung ist die Kammer frei von NO_x und KW, sodass die Modelle mit einer exponentiellen Wanddeposition von Ozon mit einer inversen Lebensdauer von $\tau = 1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ versehen wurden.

5.2. Halogenaktivierung im Aerosol

5.2.1. Experimente in einer Nullluft-Atmosphäre

Die Aktivierung von Bromid und Chlorid ist von vielen äußeren Parametern beeinflusst, deshalb soll zunächst ein Experiment unter Nullluft-Bedingungen gezeigt werden (Abb. 5.5). Die Kammer wurde dazu vor dem Experiment mehrere Stunden durch Bestrahlung von O_3 gereinigt und durchwegs gespült. Die Nullluft enthielt nach der Reinigung durch Aktivkohle einen restlichen NO_2 -Mischungsanteil von ≈ 500 ppt. Ein log-normal verteiltes Aerosol mit einem Maximum bei 400 nm und einem Flüssigwassergehalt (fwg) von $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ wurde durch Vernebeln einer Lösung, mit einer NaBr-Konzentration von 86.4 mg/l in Dunkelheit erzeugt. Die verfügbaren Bromid-Ionen würden bei ihrer vollständigen Aktivierung ein maximales Br_X -Mischungsverhältnis von 515 ppt erlauben. Anschließend wurde Ozon mit einem Mischungsanteil von 525 ppb hinzu dosiert. Nach einer langen Durchmischungszeit von zehn Minuten wurde das Licht aufgeblendet und ein Abbau von Ozon beobachtet. Im O_3 -Zeitdifferential ist hier ein breites Minimum mit -0.055 ppb/s in der Spitze erkennbar. Abzüglich des O_3 -Verlustes in reiner Kammer aus Abb. 5.1 bei 50 %r F von -15 ppt/s müssten hier in der Photostationarität 5,5 etwa 550 ppt BrO vorgelegen haben, um den Ozonabbau gänzlich mit Brom zu erklären, tatsächlich wurden $500 \pm 84 \text{ ppt}$ gemessen.

Die Analyse dieses Experiments durch eine CAABA/MECCA-Simulation¹ zeigt die vollständige Aktivierung des Bromids. Der pH-Wert des Aerosol fiel anfänglich auf 3.6 ab und stieg anschließend zunächst leicht, später stark an, bis ein Wert von 7.8 erreicht wurde. Der Mechanismus der anfänglichen Ansäuerung R2.26 wirkte hier bereits nach dem Dosieren von Ozon in Dunkelheit. Die Aktivierung des Bromids lief durch Mechanismus R2.22 solange NO_2 verfügbar war. Da diese Reaktionen keine Protonen benötigen, blieb der pH-Wert im sauren Bereich. Etwa 300 ppb Br_X konnten so freigesetzt werden. Parallel lief Mechanismus R2.12 ab, was am Ansteigen des $HOBr$ -Mischungsverhältnisses festzumachen ist. Der Anteil dieses Mechanismus an der Freisetzung stieg an und verbrauchte die verfügbaren Protonen im Aerosol. Eine Freisetzung von Chlor findet in der Simulation verstärkt mit dem Verlust des Bromids statt; die Mischungsverhältnisse von ClO und $OCIO$ erreichen den einstelligen ppt-Bereich.

¹Die Simulation wurde an einem Aerosol mit einem $fwg=7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ und einem mittleren Partikeldurchmesser von 400 nm, einer Chlorid-Konzentration von 6.1 mol/l und einer Bromid-Konzentration von 0.3 mol/l durchgeführt. Die initialen Konzentrationen der Gase waren: $[O_3]_{t=0}=1.29 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[NO_2]_{t=0}=1.23 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $[CH_4]_{t=0}=1.47 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, bei Normaldruck, $T=20^\circ\text{C}$, r.F.=50%

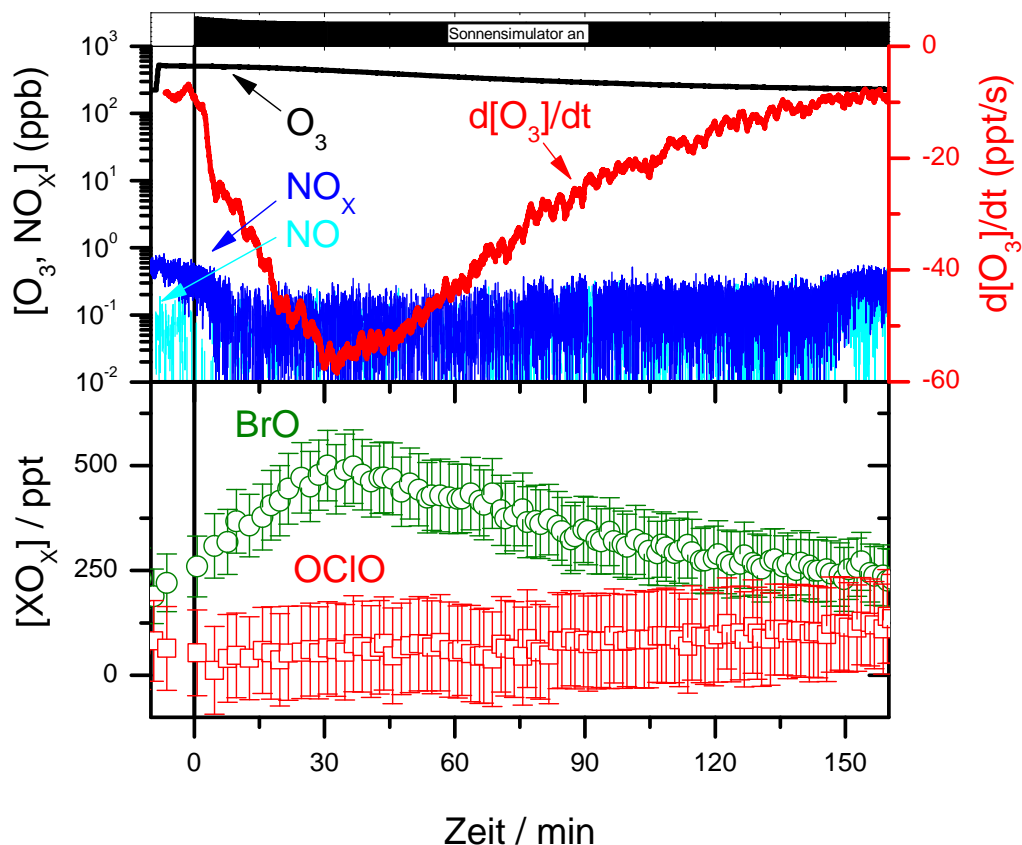


Abbildung 5.5.: Experiment zur Halogenaktivierung in Aerosol in einer Nullluft-Atmosphäre. Das NO_x entspricht hier dem NO_2 , welches nach Einschalten des Sonnensimulators rasch verschwindet und zur Aktivierung von Bromid beiträgt. Der Abbau von Ozon ist korreliert mit dem Mischungsverhältnis von BrO über Reaktion R2.13. Das Aerosol hatte einen Flüssigwassergehalt von $7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Mit einer Bromid-Konzentration von $\text{Br}^- = 0.3 \text{ mol/l}$ war ein maximales Br_x -Mischungsverhältnis von 515 ppt möglich, was durch das gemessene BrO von $500 \pm 84 \text{ ppt}$ bestätigt wird.

5.2.2. Experimente in einer mit Stickoxiden belasteten Atmosphäre

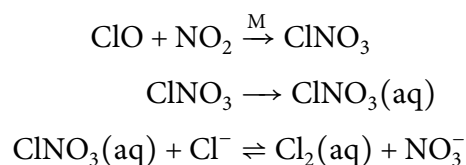
Stickoxide aktivieren Brom und Chlor. Die Aktivierungsmechanismen (R2.22) laufen über halogenierte Stickoxide wie BrNO_3 , welche mit den verfügbaren Instrumenten allerdings nicht beobachtet werden können. Da nach der vollständigen Überführung der Stickoxide in Nitrat auch Ozon abgebaut wird (siehe Abbildung 5.6), sind Halogenoxide zu vermuten. Zur möglichst breitbandigen Beobachtung wurde das DOAS-Instrument mit Aluminium-Spiegeln ausgestattet. Das Aerosol hatte in diesem Experiment ein Flüssigwassergehalt von $5.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ und wurde aus der selben Stammlösung erzeugt wie das Experiment in Abb 5.5. Nach der Generierung des Aerosols wurden 800 ppb Ozon und anschließend 155 ppb NO_2 in die Kammer injiziert. Noch in Dunkelheit wurde ein rascher Verlust des NO_2 beobachtet, der durch die Reaktion mit Ozon zu NO_3 verursacht wurde. Nach

dem Einschalten des Sonnensimulators wurde dieser NO_2 -Verlust stärker, jedoch wurden keine Halogenoxide beobachtet. Erst nach dem Verschwinden der Stickoxide konnte ein starker Ozonverlust mit Abbauraten von bis zu -1.2 ppb/s gemessen werden. Der vollständige Abbau von Ozon lief in weniger als 20 min ab. Tatsächlich zeigten sich im O_3 -Zeitdifferential zwei Extrema im Abstand von etwa 3 min. Zusammen mit der DOAS-Messung können beide Extrema jeweils den Spitzen von Brom und Chlor in der Gasphase zugeordnet werden. Das BrO erreichte nach acht Minuten das Maximum von 850 ppt blieb in einem langsam absinkenden Plateau. Das ClO erreichte gegenläufig sein Maximum nach 14 Minuten von $4114 \pm 513 \text{ ppt}$. In allen Experimenten wo BrO und ClO beobachtet werden konnte, trat das ClO- stets nach dem BrO-Maximum auf. Dies hat mehrere Gründe:

- Die Reaktion von $\text{HOX} + \text{X}^-$ ist langsamer für $\text{X}=\text{Cl}$ als für $\text{X}=\text{Br}$ [76].
- Die Erschöpfung des Bromidreservoirs bewirkt die vermehrte Rekombination von HOBr mit Cl^- zu BrCl.
- Die Flüssigphase wird im Verlauf des Experimentes durch die Produktion von HNO_3 weiter ansäuert.

Ebenfalls für alle Experimente typisch war das Einsetzen des Ozonabbaus und der Produktion von BrO *nach* dem Verschwinden der Stickoxide. Bewirkt wird dies durch die schnellere Reaktion von BrO mit NO_2 gegenüber der Selbstreaktion [11], sodass der katalytische Ozonabbau nicht ablaufen kann. Das OClO ist ein Produkt der beiden Halogenoxide BrO und ClO (R2.20). Sein ungewohnt rundes Zeitprofil wurde durch die Verläufe dieser Spezies verursacht.

Die CAABA/MECCA-Simulation dieses Experimentes² zeigt dass die vollständige Aktivierung des Bromids bereits in Dunkelheit durch N_2O_5 (Reaktion R2.27) ablief und dadurch ca. 3.5 ppb BrNO_2 entstanden war. Ähnliches gilt ebenfalls für Chlorid, wo 28,6 ppb ClNO_2 produziert wurden. Unter Lichteinfluss wurden beide Spezies anschließend photolysiert, was eine verstärkte Freisetzung des Chlors durch einen zu R2.22 gleichen Mechanismus R5.31 bewirkte:



²Die Simulation wurde an einem Aerosol mit einem $\text{fwg}=5.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ und einem mittleren Partikeldurchmesser von 400 nm, einer Chlorid-Konzentration von 6.1 mol/l und einer Bromid-Konzentration von 0.3 mol/l durchgeführt. Die initialen Mischungsverhältnisse der Gase waren: $[\text{O}_3]_{t=0}=800 \text{ ppb}$, $[\text{NO}_2]_{t=0}=150 \text{ ppb}$, $[\text{CH}_4]_{t=0}=600 \text{ ppb}$, bei Normaldruck, $T=20^\circ\text{C}$, r.F.=50%



Die maximale Cl_x -Konzentration wurde laut Modell nach dem Einsetzen des HOCl-Mechanismus (analog zu R2.12) während des zweiten Maximums im Ozonverbrauch erreicht. Der pH-Wert des Aerosols fiel bereits in Dunkelheit auf 3 durch R2.26 und im Hellen auf 0.8 durch Produktion von HCl und HBr aus der Wasserstoffabstraktion von KW und deren anschließender Lösung in der Flüssigphase. Der letztgenannte Prozess führte Anteile der Halogene als Chlorid und Bromid in das Aerosol zurück, sodass nach der gänzlichen Erschöpfung des Ozons etwa 1/350 des ursprünglichen Bromids und etwa 1/5 des ursprünglichen Chlorids in der Flüssigphase vorlag. Die restlichen Halogene verblieben als X_2 , XNO_2 und XNO_3 in der Gasphase. Die Stickoxide wurden

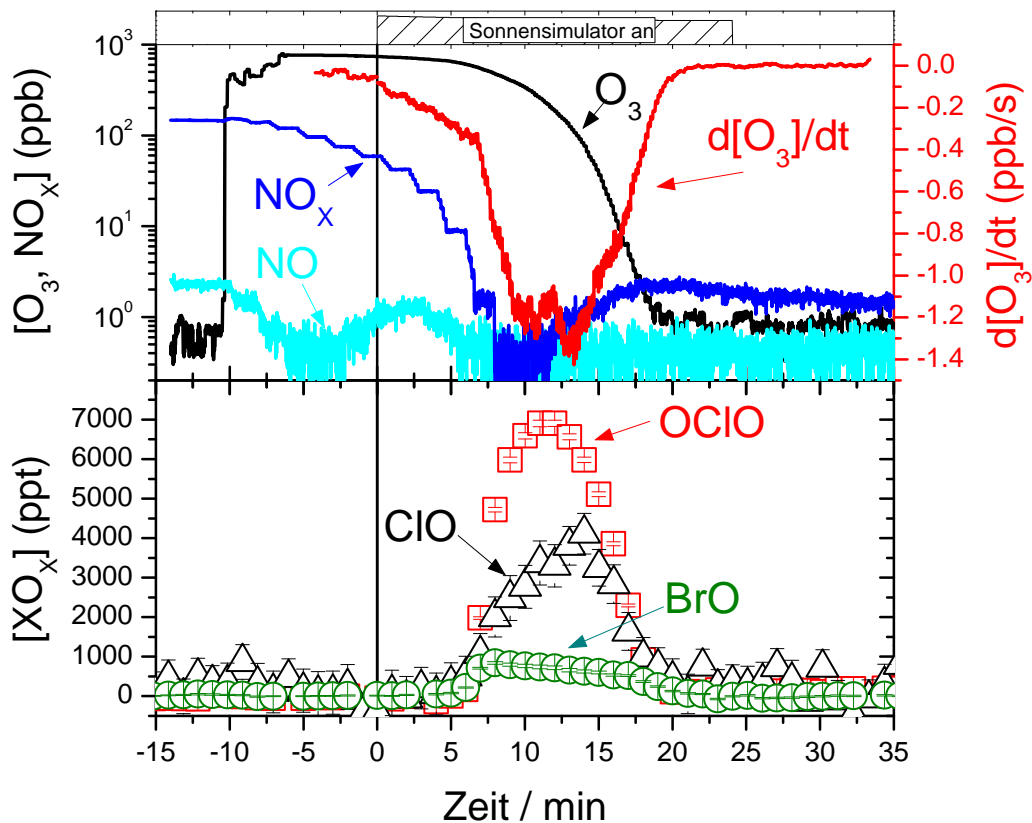


Abbildung 5.6.: Experiment zur Halogenaktivierung in einer mit NO_2 belasteten Atmosphäre. Das NO_2 verschwindet durch die Reaktion mit Ozon bereits in Dunkelheit und überführt so das Bromid und Chlorid in das photolytisch spaltbare BrNO_2 und ClNO_2 . Unter Lichtbedingungen beginnt nach Verbrauch der Stickoxide der katalytische Abbau von Ozon durch Halogenoxide durch Reaktion R2.22. Das Aerosol hatte einen Flüssigwassergehalt von $\text{fwg} = 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ und einen mittleren Partikeldurchmesser von 400 nm.

gänzlich in HNO_3 umgewandelt, welches bis zur Sättigung des Aerosols durch Nitrat in der Flüssigphase aufgenommen wurde. Die Photolyse des Gasphasen- HNO_3 lieferte am Ende des Ozonabbaus NO_2 nach, welches in Photostationarität mit BrNO_2 trat.

Dieses Experiment wurde in extremer Weise wiederholt, indem nochmals mehr Ozon und NO_2 dosiert wurde (Abb. 5.7). Da das DOAS-Instrument in diesem Experiment mit Breitbandspiegeln aus Aluminium ausgestattet war, um einen direkten Nachweis des weiter im UV absorbierenden ClO zu führen, konnten damit auch O_3 und NO_2 beobachtet und die Kalibration der Analysatoren geprüft werden. Nach der Verneblung des Aerosols aus der Stammlösung mit 86.4 mg/l NaBr und 1 g/l NaCl stellte sich ein Flüssigwassergehalt von $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ein. Folglich waren $8.1 \cdot 10^{10} \text{ Br}^-$ -Ionen pro cm^3 verfügbar, was ein maximales BrO -Mischungsverhältnis von 3.3 ppb erlauben würde. Danach wurde NO_2 (200 ppb) und anschließend Ozon (2.5 ppm) injiziert. Der Verlust

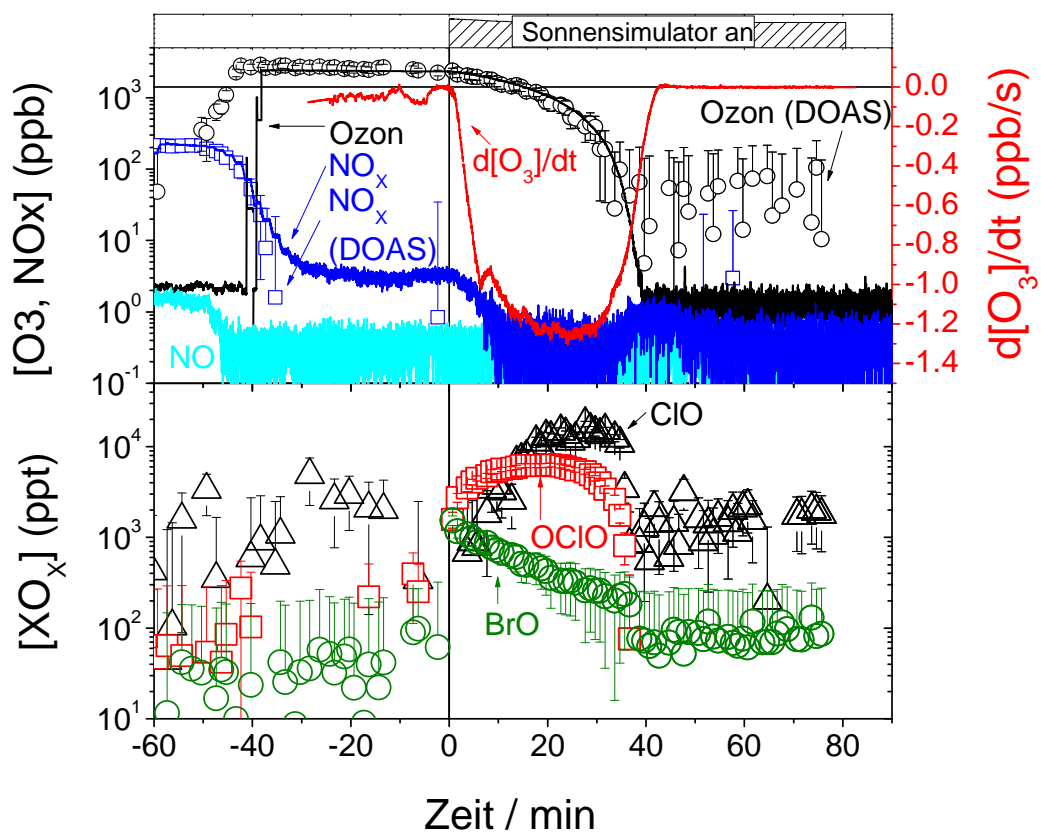


Abbildung 5.7: Gezeigt ist ein Experiment bei sehr hohen Ozon- und Stickoxid-Mischungsverhältnissen. Das NO_2 wurde noch in Dunkelheit zu N_2O_5 umgesetzt, was das Aerosol ansäuerte und XNO_2 freisetzte. Der Abbau von Ozon begann sofort nach Einschalten des Sonnensimulators und erreichte 1.2 ppb/s. Das Experiment zeigt auch die gute Übereinstimmung des NO_x - und des O_3 -Instrumentes zum DOAS (der Ozonanalysator war vor Minute -40 nicht mit der Kammer verbunden).

des Stickstoffdioxids begann mit der Ozondosierung. NO_2 viel noch im Dunkeln auf ein Mischungsverhältnis 2 ppb. Unmittelbar nach dem Einschalten des Sonnensimulators zeigt das O_3 -Zeitdifferential das Einsetzen des Ozonabbaus an. Die aus Experimenten mit vorhandenem NO_2 bekannte Induktionszeit bis zum Eintreten des Ozonabbaus wurde nicht beobachtet, was für gänzlich verbrauchtes N_2O_5 spricht. Es wurden O_3 -Abbauwerte von bis zu 1.25 ppb/s erreicht und der vollständige Verlust von O_3 nach 36 Minuten führte. Das O_3 -Differential hat auch in diesem Lauf eine deutliche erkennbare Stufe im Extremum, deren Verursacher das Brom ist. Der schnelle Anstieg des BrO ins Maximum in weniger als drei Minuten nach Einschalten des Sonnensimulators ist ein Hinweis auf das Vorliegen des Vorläufergases (BrNO_2 oder Br_2) in hohen Konzentrationen bereits im Dunkeln. Ebenfalls rasch nach Einschalten wurden Chloroxide gemessen. Wieder hat das OCLO-Profil eine rundliche Form, was durch die Verläufe von ClO und BrO erklärt wird. In diesem Experiment war das Mischungsverhältnis von ClO höher als das von OCLO, da das Verhältnis BrO/ClO kleiner war. Sein Maximum erreichte OCLO mit 6.300 ppb in der 16. Minute, während das ClO-Maximum in der 28. Minute mit 17.8 ppb erreicht wurde. Es wurden in der Spitze 1540 ± 95 ppt BrO beobachtet - mehr als die Hälfte der verfügbaren Bromatome muss in anderen aktiven Spezies vorgelegen haben.

5.2.3. Messung von OH und Cl - Experimente mit Kohlenwasserstoffen

Eine Messung der OH- und Cl-Radikale nach Gl. 3.3 über KW in einer Stickoxid-armen ($\text{NO}_2 \approx 200$ ppt) ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Injiziert wurden n-Pentan, DMB und Toluol. Die in Dunkelheit vernebelte Stammlösung beinhaltete 86.4 mg/l NaBr und 1 g/l NaCl in bi-dist-Wasser, was zu 6.1 mol/l Cl^- und 0.3 mol/l Br^- in der Flüssigphase des Aerosols mit einem Flüssigwassergehalt von $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ führte. Mit dem Öffnen der Blende des Sonnensimulators begann ein rascher Ozonabbau von bis zu -0.126 ppb/s im Extremum, welches in der 24.5 min erreicht wurde. Das O_3 -Differential zeigt im Vergleich mit der DOAS-Messung die erwartete Korrelation zum BrO-Profil. Es konnte außerdem, mit 156 ± 79 ppt OCLO in der Spitze, eine Freisetzung von Chlor nachgewiesen werden, was bei den geringen Mischungsverhältnissen der Stickoxide bemerkenswert ist. Da OCLO in Reaktion von ClO und BrO R2.20 entsteht muss hier ClO verfügbar gewesen sein. Neben den insgesamt 60 ppb injizierter KW stellte auch 600 ppb Methan der Nullluft eine Senke für Chlor und Brom da. Nach Durchschreiten des Maximums verlangsamte der Abbau von Ozon und im Rückschluss die Freisetzung der Halogene. Wahrscheinliche Ursache war das Ansteigen des pH-Werts im Aerosols; im basischen Bereich wird die Dissoziation von HOBr und HOCl zu OH^- und Br^+ bzw. Cl^+ gehemmt und so die Halogenaktivierung unterbunden. Weiterhin konnte dem Abbau der dosierten Kohlenwasserstoffe auf die Konzentrationen der OH- und der Cl-Radikale zurück

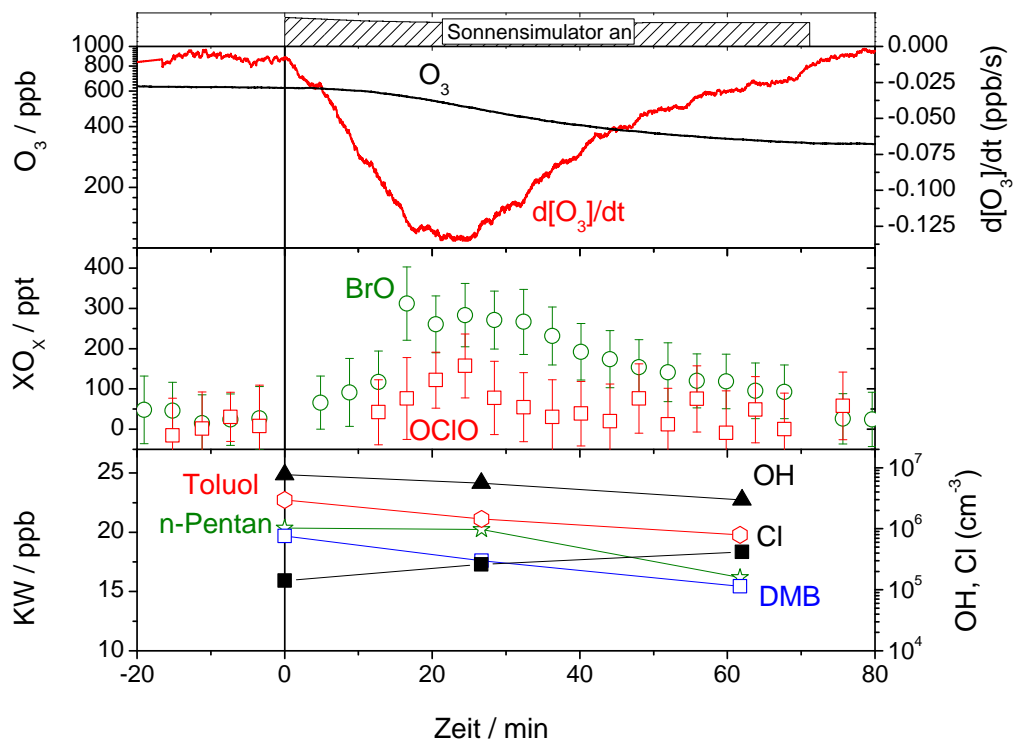


Abbildung 5.8.: Beobachtung einer Aktivierung von Bromid und Chlorid und deren Auswirkung auf Ozon und injizierte KW bei einer rel. Feuchte von 75 % und einer Temperatur von 293 K. Das Aerosol enthielt 0.3 mol/l Br⁻ und hatte einen Flüssigwassergehalt von $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Durch den Abbau von KW konnten die Konzentrationen der OH- und Cl-Radikale bestimmt werden. Die Chloratome sind deutlich über der Nachweisgrenze was die DOAS-Messung des OClO bestätigt. Die Freisetzung von Chlor ist hier bemerkenswert da die Stickoxide ein Mischungsverhältnis von unter 200 ppt hatten. Ein Eintrag von Salpetriger Säure könnte hier der Grund für die Chloridaktivierung sein, was auch die erhöhte OH-Konzentration erklären würde.

geschlossen werden. Die OH-Radikale zeigen eine Korrelation zum Ozon, ihre Konzentration bleibt zu Beginn unter $1 \cdot 10^7 \text{ molekcm}^{-3}$, was auf eine HONO-freie Kammer hinweist und das Ozon damit als alleinige OH-Quelle anzeigt. Mit $4 \cdot 10^5 \text{ Cl/cm}^3$ wird auch durch die RCM eine deutliche Chloraktivierung nachgewiesen. Es wurde ein Anstieg der Chloratome trotz der Abnahme von OClO gemessen, was ein Beleg für das Verbleiben von Cl₂ in der Gasphase nach Ausklang der Aktivierung ist. Das Mischungsverhältnis des nach Mechanismus R2.7 entstehenden Formaldehyds lag unter der Nachweisgrenze des DOAS-Instruments von 40 ppb.

5.2.4. Experimente mit Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden

Ein Experiment mit ähnlichen Ausgangsbedingungen, jedoch mit zusätzlich injizierten Kohlenwasserstoffen (Abb. 5.9), erlaubt eine Abschätzung des Minimums an produzierter Salpetersäure durch die Reaktion:



Dazu wurde die Differenz von $\text{NO}_x - \text{NO}$ als NO_2 interpretiert und mit den OH-Radikalen und der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante ein Produkt gebildet, es entspricht der Produktionsrate von HNO_3 . Dessen zeitliches Integral über das Experiment beträgt etwa 3.5 ppb, es ist das Minimum an gebildeter Salpetersäure. Bei dem Gesamt-Aerosolvolumen von $7.5 \cdot 10^{-6}$ l in der Kammer würde die Flüssigphase einen pH-Wert von etwa 1.2 annehmen, sobald sich die Salpetersäure komplett darin lösen würde. Eine ähnliche Rechnung mit Cl-Atomen, welche hier bereits vor dem Verschwinden des NO_2 sichtbar werden, nach Reaktion [69]:



führt zu 0.5 ppb ClNO_2 . Um die Aufenthaltsdauer von NO_2 bei Licht zu erhöhen wurde hier NO dosiert und nach dessen Oxidierung die Lichter eingeschaltet. Auch in diesem Lauf ist im O_3 -Differential ein Doppelminimum erkennbar, welches der zeitversetzten Produktion von BrO und ClO zuzuordnen ist; ihr zeitlicher Abstand beträgt etwa 300 s. Der Flüssigwassergehalt erreichte in diesem Lauf $2.1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ bei $9.2 \cdot 10^4$ Partikel/ cm^3 . Da eine Lösung mit 7.6 mg/l NaBr vernebelt wurde, waren darin $3.34 \cdot 10^{10}$ Bromid-Ionen pro cm^3 enthalten, was ein maximales BrO-Mischungsverhältnis von 1360 ppt ermöglichen würde. Um den beobachteten Ozonverlust von 0.6 ppb/s vollständig mit einer BrO-Produktion zu erklären, wären nach

$$- [\dot{\text{O}}_3] = 2 \cdot k_{\text{A.144}} \cdot [\text{BrO}]^2 \quad (5.5)$$

etwa 2.1 ppb BrO notwendig. Deshalb musste Chlor einen Anteil am O_3 -Abbau > 0.35 ppb/s gehabt haben.

5.2.5. Chlorfreisetzung aus Auftausalz

In einer mit Stickoxiden belasteten Atmosphäre wird Chlorid auch bei sehr kleinen Bromid-Konzentrationen aktiviert, wie es die Messung in Abb. 5.10 zeigt. Hier wurde 1 g/l der löslichen Fraktion von Auftausalz (Asbit GmbH) vernebelt, welches zum Enteisen

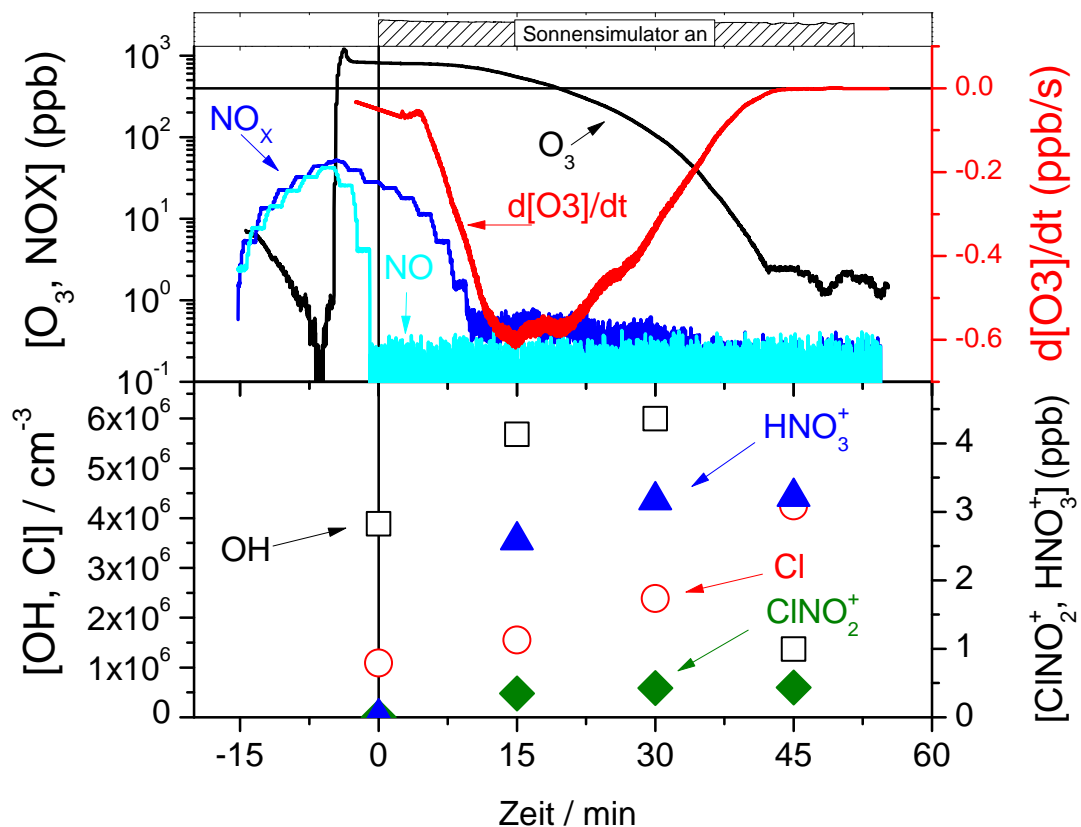


Abbildung 5.9.: In diesem Experiment wurde Stickstoffmonoxid dosiert um die Umwandlung zum N_2O_5 zu und damit die Ansäuerung des Aerosols durch Reaktion R2.26 verlangsamen. Aus dem Abbau von KW wurden die Konzentrationen von OH und Cl berechnet. Das gezeigte HNO_3^+ entspricht dem Produkt der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$ und das ClONO_2^+ dem Produkt der Reaktion $\text{NO}_2 + \text{Cl} \xrightarrow{\text{M}} \text{ClONO}_2$. Der Flüssigwassergehalt war 2.1×10^{-9} mit einer Bromidkonzentration von 0.026 mol/l.

von Straßen im Winter verwendet wird. Die Untersuchung der Zusammensetzung zeigte 470 $\mu\text{g/l}$ NaBr in der vernebelten Lösung und 150 $\mu\text{g/l}$ NaBr in der Stammlösung. Der Abbau von O_3 setzte ca. in der zehnten Minute ein und erreichte sein Maximum mit 0.52 ppb/s in der 20. Minute. Das nach Lichteinschalten aufgetretene BrO ist unerwartet hoch, da zum Einen bei hohen Stickoxidkonzentration bisher kein Bromoxid nachgewiesen werden konnte, zum Anderen, weil nicht genug Bromid vorhanden war. Da die DOAS-Spektren dort 9 s Integrationszeit haben und verrauscht sind, wird dieser Wert als Ausreißer angesehen. ClO konnte in diesem Experiment bedingt durch die schmalband Spiegel nicht beobachtet werden.

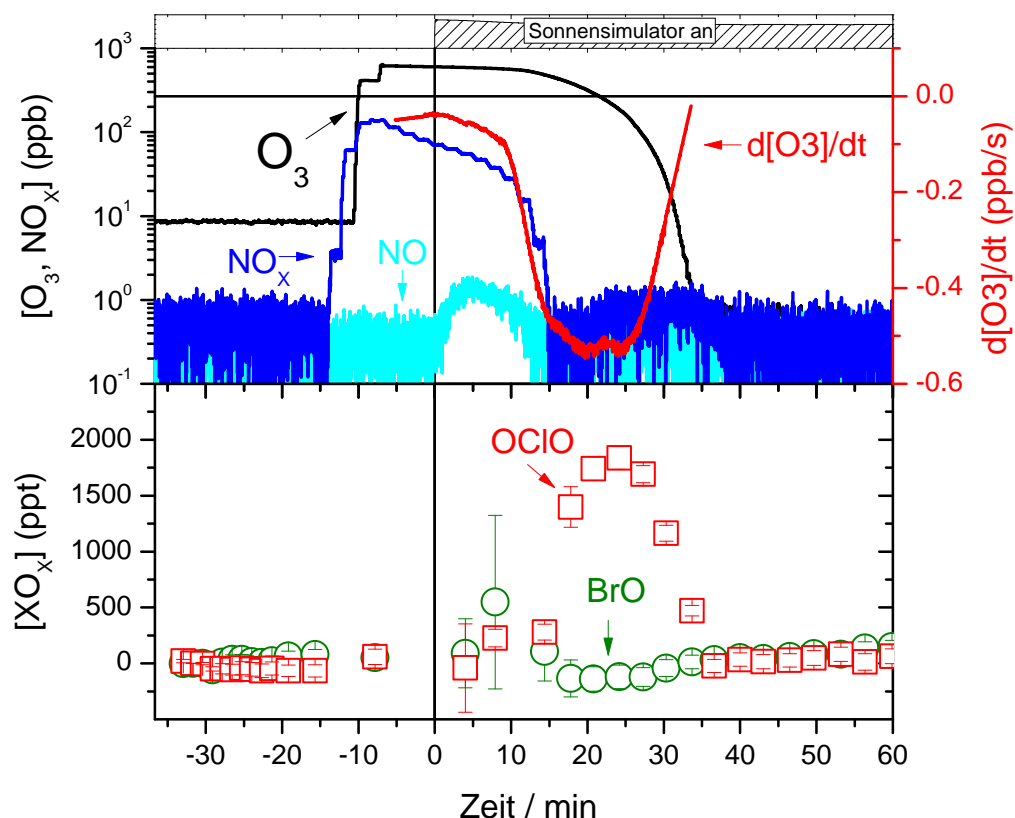


Abbildung 5.10.: Erhöhte Stickoxid-Konzentrationen begünstigen die Freisetzung von Chlor aus Streusalz. Das Aerosol dieses Experiments wurde aus einer Stammlösung mit 1 g/l Streusalz erzeugt. Die Bromid-Konzentration im Aerosol war 1.6 mmol/l, der Flüssigwassergehalt war 3.3×10^{-10} .

5.2.6. CIMS-Messungen

Der genaue Zeitpunkt des Beginns der Halogenfreisetzung geht aus den DOAS-Daten nicht hervor, da die damit messbaren Oxide stets sekundäre Gasphasen-Produkte sind. Die tatsächlichen Vorläufersubstanzen wie Br_2 , BrCl und Cl_2 können jedoch mit chemisch ionisierender Massenspektroskopie (Abs. 3.1.9) beobachtet werden. Dazu wurden zwei Experimente mit Aerosol (7.6 mg/l NaBr, 1 g/l NaCl) durchgeführt. In beiden Läufen wurde das NO_x -Instrument mit Molybdänkonverter eingesetzt (Abs. 3.1.4), deshalb kann das NO_x -Signal nicht eindeutig dem NO_2 zugeordnet werden - laut der CIMS Messung besteht es zu einem Anteil aus HONO. Es sei angemerkt, dass die starken Signale von Br_2 , BrCl und Cl_2 während der Beleuchtung in beiden CIMS-Läufen wohl durch die Umwandlung der Radikalspezies im Einfluss des Instruments verursacht wurden. Das erste Experiment (Abb. 5.11) hatte 7300 Teilchen/ cm^3 und fand in Nullluftatmosphäre mit Stickoxiden (Kammerverschmutzungen) statt. Die Aerosoldosierung dauerte etwa 100 min bis kurz vor der Ozondosierung.

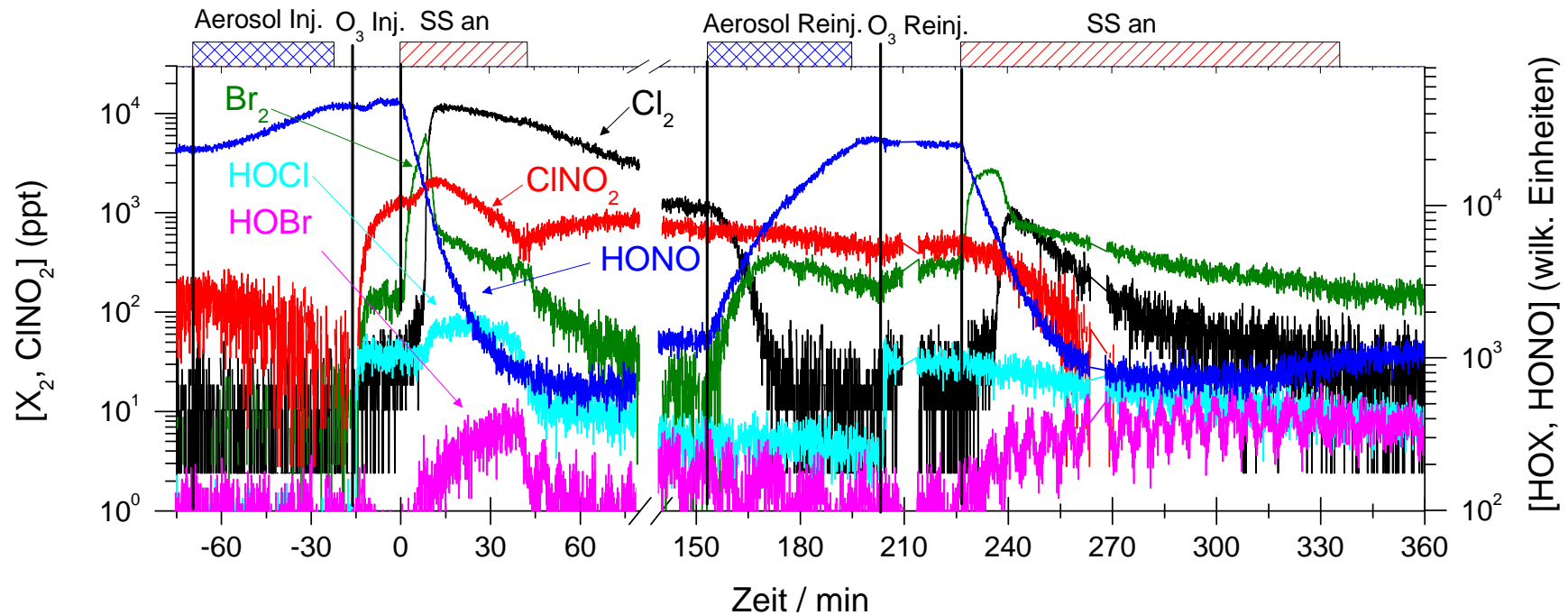


Abbildung 5.11.: Beobachtung der XO-Vorläufer mit chemisch ionisierender Massen-Spektrometrie. Bereits nach der erstmaligen Injektion von Ozon bei Minute -15 steigt das Mischungsverhältnis von Br_2 in der Gasphase an. Durch das Einschalten des Sonnensimulators wird nochmals Brom freigesetzt und anschließend Chlor. Die Flüssigphase wurde dazu durch Stickoxide und Salpetrige Säure angesäuert. Nach Ausschalten des Sonnensimulators verblieben etwa 6 ppb Cl_2 in der Gasphase. Dieses Chlor wurde bei der anschließenden Reinjektion von Aerosol heterogen in Brom umgesetzt. Bemerkenswert ist auch der gleichzeitige Anstieg von HONO. Die Vergrößerung des resultierenden Partikeldurchmessers um etwa 100 nm, obwohl die selbe Stammlösung vernebelt wurde, ist ein Hinweis auf das Anwachsen der Chlorid-Konzentration in frischer, noch nicht auf die Chloridsättigung eingedampfter Flüssigphase.

Während der Injektion von Ozon stieg das Br_2 -Mischungsverhältnis an. Da die Kammer zu diesem Zeitpunkt nur von Glühlampenlicht erhellt war, ist hier eine OH-Produktion und damit der Halogen-Explosionsmechanismus R2.12 auszuschließen. Mit Brom stiegen auch ClNO_2 und N_2O_5 an, wobei deren gleichzeitiger Anstieg auf R2.27 hinweist. Nach dem Einschalten der Lichter begann ein sofortiger Bromausstoß in die Gasphase, der sein Maximum nach 7 min erreichte und anschließend in die Freisetzung von BrCl überging. Dieses erreichte seinen Gleichgewichtszustand zusammen mit Cl_2 in der 11. Minute. Im anschließendem Experiment mit ähnlichen Ausgangsbedingungen wurden zusätzlich KW dosiert (DMB 29 ppb, Toluol 46 ppb, PFH 29 ppb, n-Pentan 29 ppb, TMB 24 ppb, n-Butan 33 ppb). Das Ziel dieses Experimentes war es, einen möglichen Einfluss der Kohlenwasserstoffe auf die Aktivierung aufzeigen. Das Experiment fand 3 h nach dem oben geschilderten Lauf statt, sodass gealtertes Aerosol mit einem Flüssigwassergehalt von $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ bereits vorhanden war. Dieses Aerosol wurde mit Vernebelung frischer Lösung auf das etwa vierfache Volumen ($2.9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) des ersten Experimentes erneuert, damit waren $4.5 \cdot 10^9$ Bromid-Ionen pro cm^3 vorhanden. Während der Aerosoldosierung sank der aus dem Vorexperiment verbliebene Cl_2 -Mischungsanteil ab, gleichzeitig stieg der Br_2 -Mischungsanteil an, ein Mechanismus, der in R2.29 beschrieben ist. Die anschließende Ozoninjektion bewirkte eine weitere Zunahme des Br_2 vor dem Einschalten des Sonnensimulators. Eine Produktion von ClNO_2 , BrNO_2 und N_2O_5 wurde dagegen nicht beobachtet. Nach dem Einschalten des Sonnensimulators wurde, wie im ersten Lauf, zuerst eine Aktivierung von Brom beobachtet, dessen Mischungsanteil in der 8. Minute sein Maximum erreichte und in den anschließenden drei Minuten einen Gleichgewichtszustand ausbildete. Nach dem Abklingen des Broms in der elften Minute wurde eine gleichzeitige Freisetzung von BrCl und Cl_2 beobachtet (wobei beide Spezies bereits ab dem Lichteinschalten leicht anstiegen). Der Ozonabbau war mit bis zu -0.065 ppp/s etwa halb so schnell wie im vorhergehenden Experiment. Die Lebensdauer der salpetrigen Säure war in beiden Experimenten mit etwa 500 s etwas kürzer als die photolytische e-tel-Zeit (650 s), was unter anderen auf die Reaktion mit OH-Radikalen zurückzuführen ist.

5.3. Halogenaktivierung in Salzpflanzen

Die Experimente an Salzpflanzen fanden chronologisch vor den Aerosolexperimenten statt. Ziel war zunächst, das neu installierte DOAS-Instrument zu testen ohne eine Streuung durch Aerosol berücksichtigen zu müssen. Aus der Sicht der Modellierung war die relative Feuchte die interessanteste zu verändernde Variable, zum Einen wegen der Hygrokopie des Salzes und zum Anderen, weil diese einfach zu ändern und zu messen

ist. Außerdem hat die rel. Feuchte einen Einfluss auf die OH-Produktion. Ein Teil der Experimente wurde bereits durch Buxmann et al. [49] veröffentlicht. Die Salzproben hatten eine Zusammensetzung aus 100 g NaCl (Aldrich, 99 %, NaBr ≤ 0.01 %) und 0.33 g NaBr (Riedel-de-Haen, 99 %) was mit einem molaren Chlorid- zu Bromidverhältnis von 530 : 1 dem Meerwasser entspricht. Die Salzmischung wurde in bi-distilliertem Was-

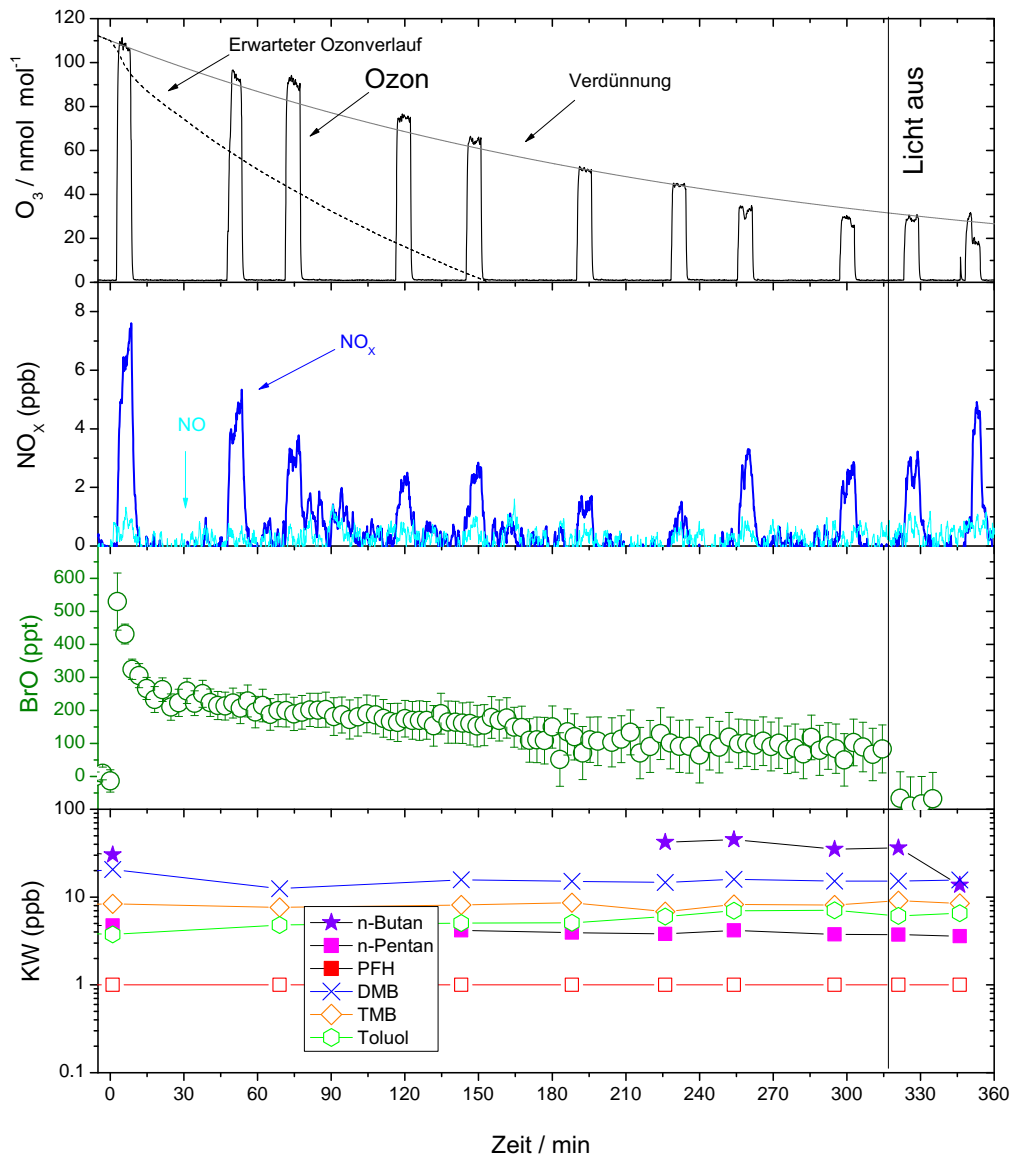


Abbildung 5.12.: Salzpflanzen-Experiment bei 2% rel. Feuchte zeigt ein hohes BrO-Mischungsverhältnis bei gleichzeitig wenig Ozonabbau. In diesem Lauf wurde kein Abbau von KW beobachtet; da eine Abwesenheit von OH ausgeschlossen werden kann, ist die einzige Erklärung dafür ein Vorhandensein von weiteren OH-Senken aus Kontaminationen durch Umgebungsluft. Hierfür spricht auch dass die Stickoxide niemals verschwinden und gegen Ende des Experiments sogar ansteigen.

ser vollständig gelöst und zur Auskristallisation im Trockenschrank bei 30 °C in einer Glasschale, die mit Teflonfolie ausgelegt war, unter Zufuhr von Nullluft mehr als 24 h getrocknet. Eine Ionenchromatographie-Analyse mehrerer Proben aus derselben Schale zeigte eine Anreicherung der Bromidkristalle in den Außenbereichen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Salzoberfläche zeigt Abbildung 5.18. Die Oberfläche weist hoch strukturierte, an Fraktale erinnernde Formen auf. Während der Kristallisation werden Verunreinigungen aus dem Kristallgitter gedrängt, sodass NaBr-Kristalle auf den NaCl-Kristallen aufwachsen [85, 219]. Das auskristallisierte Salz wurde in einer Kugelmühle (RetschMM 2) 1 min gemahlen, gut durchmischt und anschließend auf einer Teflonfläche (vgl. Abs. 3.2.3) in der Kammer platziert. Die Kammer wurde verschlossen und mit feuchter Nullluft gespült. Bei der Befeuchtung bildet sich auf den Kristallen ein Flüssigkeitsfilm aus, dessen Schichtdicke von der umgebenden relativen Feuchte abhängt [78]. Da die Experimente für mehrere Stunden Dauer ausgelegt waren, wurde Ozon nicht kontinuierlich, sondern in Abständen von 30 min gemessen, um die Verdünnung der Kammer so gering wie möglich zu halten. Eine zeitliche Ableitung des Ozonverlaufs ist deshalb hier nur näherungsweise möglich. Das erste Experiment wurde in trockener Luft (2 % r.F, $T=20\text{ °C}$) durchgeführt (Abb. 5.12). Dabei wurde nur ein leichter Ozonverlust beobachtet, der langsamer als die Verdünnung war. Das Bromoxid erreichte sofort nach dem Einschalten ein Maximum von $529 \pm 86\text{ ppt}$ und ging anschließend in einen mit der Verdünnung langsam abnehmenden ($\tau = 15200\text{ s}$) quasi stationären Zustand über. Die gemessenen BrO-Werte verursachen allein nach Gl. 5.5 einen Ozonabbau von ca. $-5 \cdot 10^{-3}\text{ ppb/s}$ und damit deutlich schneller als tatsächlich beobachtet. Da außerdem Stickoxide zusammen mit BrO beobachtet wurden, liegt die Vermutung nahe, dass hier Stickoxide eingetragen wurden. Der Peroxid-Zyklus R2.1 führte zu einer Ozonproduktion. Zwei NO_x -Quellen kommen hier in Betracht: die Abgabe von Teflonwänden und der Eintrag von außen bei ungenügendem Spülfluss. Bemerkenswert ist der geringe KW-Abbau, der gegen hohe HONO-Konzentration spricht (vgl. R2.3). Die RCM gibt eine OH-Konzentration von $5 \cdot 10^6\text{ cm}^{-3}$ an. Einen direkt vergleichbaren Lauf bei einer rel. Feuchte von 38 % ($T=20\text{ °C}$) zeigt Abbildung 5.13. Obwohl der Ozonverlust hier deutlich schneller als die Verdünnung war, wurde dennoch der nach Gl. 5.5 geforderte Wert nicht erreicht. Soweit aus den Plateaumessungen erkennbar, ist der O_3 -Verlauf linear, bis sich gegen Ende des Experiments ein Gleichgewicht von 15 ppb ausbildet. Laut der NO_x -Messung gab es im ersten Drittel einen Stickoxideintrag, und danach ein langsam abnehmendes Gleichgewicht. Ein KW-Abbau wurde beobachtet, der auf $3.3 \cdot 10^7\text{ cm}^{-3}$ OH-Radikale und $5 \cdot 10^4\text{ cm}^{-3}$ Cl-Atome schließen lässt. Der Verlauf der Hydroxyl-Radikale bestätigt einen Eintrag der salpetrigen Säure, da keine Korrelation mit Ozon vorliegt. Weitere 4 Versuche bei rel. Feuchten von 60 % zeigen Abb. 5.14 bis 5.17, hierbei wurde das Salz aus dem 2 % rel. Feuchte-Versuch

benutzt. Die Messserie fand an zwei aufeinanderfolgenden Tagen statt, wobei zwei Experimente an einem Tag durchgeführt wurden. Es wurden BrO-Konzentrationen von bis zu 6420 ± 70 ppt erreicht. Die Salzpflanzenexperimente werden im Detail in der Arbeit von N. Balzer dargestellt und diskutiert [17].

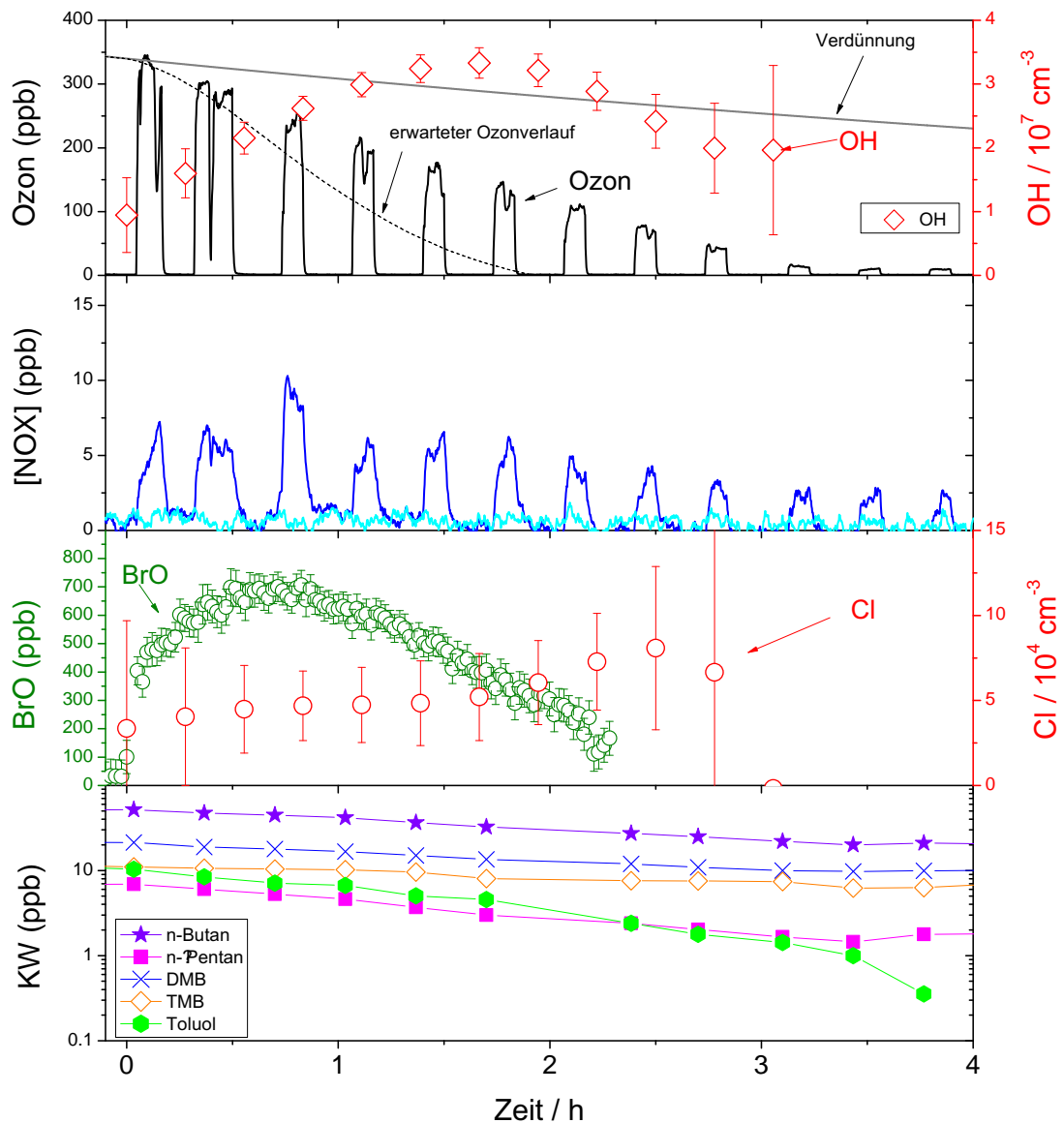


Abbildung 5.13.: Salzpflanzen-Experiment bei 38% rel. Feuchte zeigt eine Freisetzung von Brom, während die Konzentration der Chloratome nur gering über der Nachweisgrenze war. In Anwesenheit von Stickoxiden bedeutet dies dass hauptsächlich Bromid in der Flüssigwasserschicht auf der Salzoberfläche vorhanden war. Wieder ist der Abbau von Ozon deutlich langsamer als aus dem BrO-Mischungsverhältnis erwartet; kontinuierliche Kontamination durch Umgebungsluft mit Eintrag von KW und NO_x ist eine mögliche Erklärung hierfür.

5. Experimente

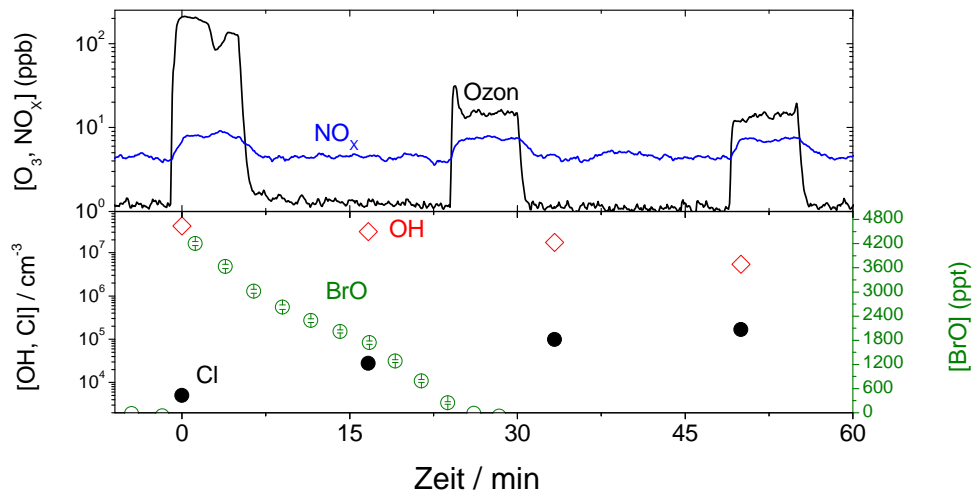


Abbildung 5.14.: Experiment bei einer rel. Feuchte von 60% an der Salzprobe aus Abb. 5.12 mit injizierten KW zur Messung von OH- und Cl-Radikalen. Nach einer starken Brom-Aktivierung fiel das BrO-Mischungsverhältnis rasch ab obwohl Ozon noch verfügbar war. Folglich muss das Brom in eine inaktive Spezies wie Bromwasserstoffsäure überführt worden sein.

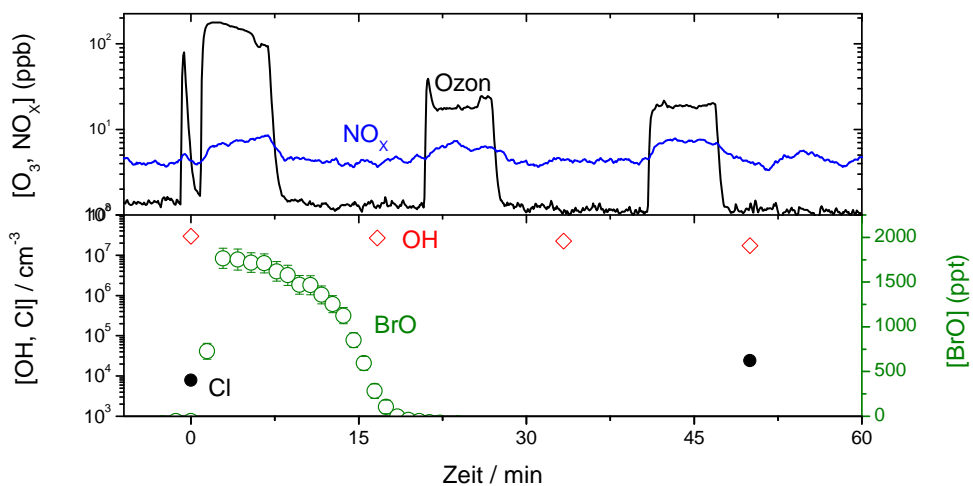


Abbildung 5.15.: In der Wiederholung des Experiments aus Abb. 5.14 durch Reinjektion von Ozon wurden nochmals hohe BrO-Mischungsverhältnisse beobachtet. Der pH-Wert der Flüssigwasserschicht auf den Salzkristallen war demnach noch im sauren Bereich.

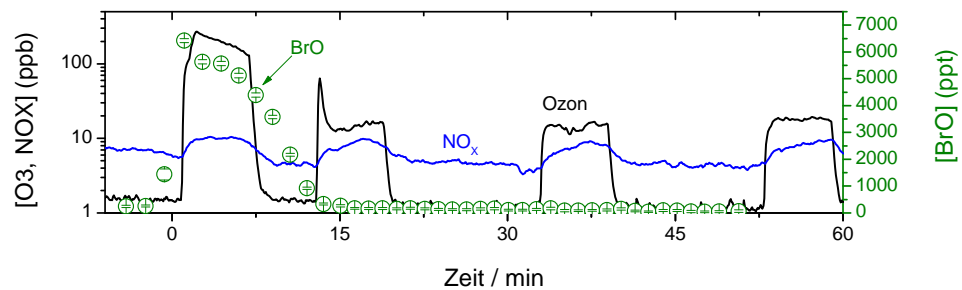


Abbildung 5.16.: In der Reproduktion des Experiments aus Abb. 5.14 ohne KW-Zugabe bei etwas höherer rel. Feuchte (68%) wurden noch höhere BrO-Mischungsverhältnisse erreicht. Das BrO fiel ebenfalls rasch nach dem Einschalten des Sonnensimulators ab.

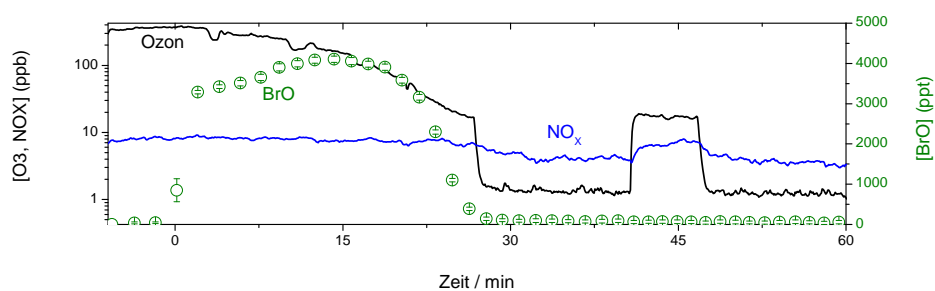


Abbildung 5.17.: Wiederholung des Experiments aus Abb. 5.16 durch Reinjektion von Ozon in Dunkelheit. Die Bromfreisetzung war langsamer, das BrO erreichte ein Mischungsverhältnis von mehr als 4 ppb.

5. Experimente

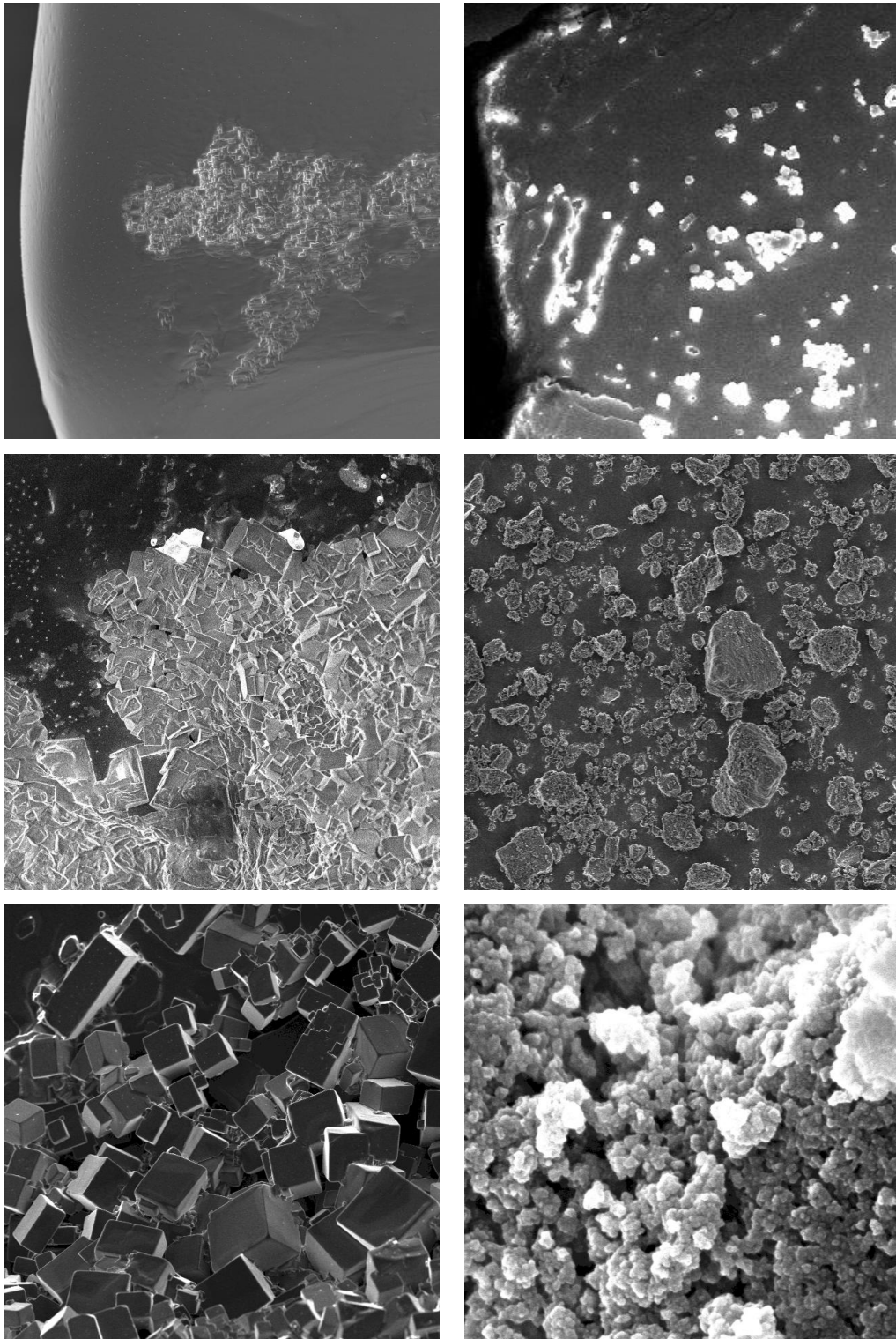


Abbildung 5.18.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Salzoberfläche. Die oberen vier Bilder haben eine Kantenlänge von 140 μm , unten links 1.5 μm , unten rechts 70 μm

6. Diskussion

Zur eingehenden Analyse der ablaufenden Chemie der Aerosolexperimente wurden CAABA/MECCA-Simulationen durchgeführt. Um deren wesentlichen Inhalt zu zeigen und um die Übersicht zu bewahren ist wurde die Simulation typischer Fälle durchgeführt. Im Folgenden werden vier Beispiele diskutiert, die sich in einzelnen Startparametern unterscheiden. Die allgemeinen Startbedingungen der Simulationen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1.: Allgemeine Startwerte der im Folgenden gezeigten CAABA/MECCA-Simulationen

Temperatur	293 K
Druck	1013.25 hPa
Molekülanzahl	$2.45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
CH ₄	500 ppb
O ₃	300 ppb
Partikelradius	150 nm
fwg	$5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$
Cl ⁻	6.1 mol/l
Br ⁻	0.3 mol/l

Das einfachste Beispiel einer Halogenaktivierung in der vorliegenden Arbeit ist das Experiment ohne KW und mit kleinem NO_x-Mischungsverhältnis in Abbildung 5.5. Das geringe Mischungsverhältnis der Stickoxide schließt in diesem Experiment sowohl eine direkte Aktivierung durch NO_x in Reaktionen R2.21 und R2.22 als auch eine erhöhte Produktion von HNO₃ durch Reaktion R2.26 und R2.4 aus. Somit wurden keine H⁺-Ionen im Aerosol bereitgestellt. Da ein niedriger pH-Wert nach Abbildung 2.2 für die Aktivierung von Chlor durch den zu R2.12 analogen Mechanismus notwendig wäre, wurde im Experiment einzig Bromoxid beobachtet. Folglich blieb ebenfalls eine Produktion von HCl durch Abstraktion von H-Atomen von KW aus. Aus dem gemessenen Flüssigwassergehalt des Aerosols von $7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ lässt sich bei einer Konzentration von 0.3 mol/l NaBr eine maximale Br_x-Konzentration von 520 ppt nach Gl. 3.6 berechnen, was mit der Beobachtung übereinstimmt. Es wurden somit alle Bromid-Ionen des Aerosols aktiviert. Das

6. Diskussion

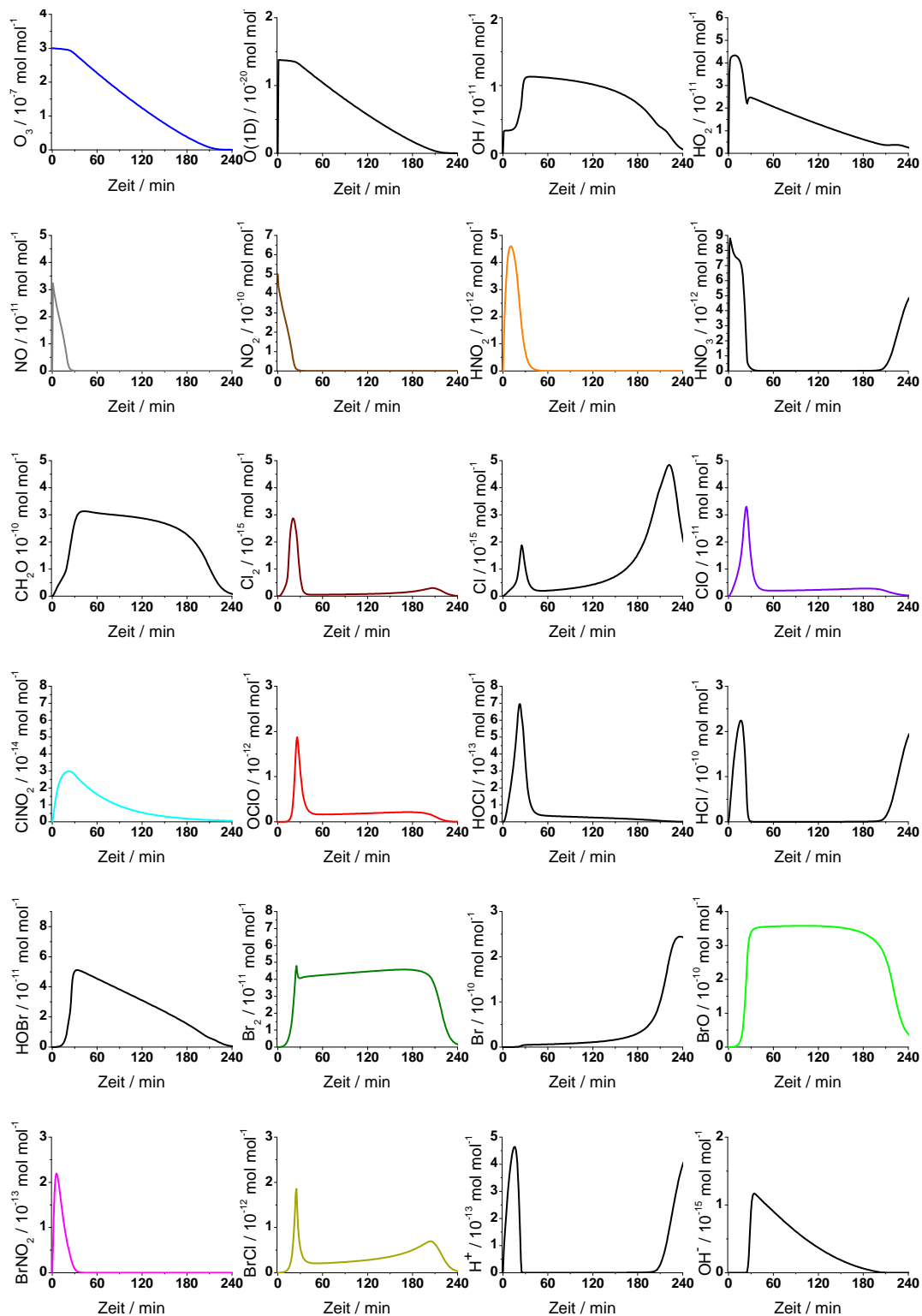
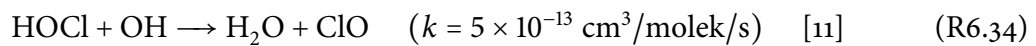
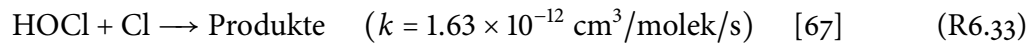
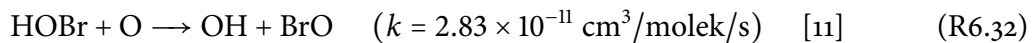


Abbildung 6.1.: MECCA-Simulation einer Halogenaktivierung mit Aerosol mit wenig NO_x (500 ppt) in der Gasphase, als Beispiel für das Experiment aus Abb. 5.5

Modell kann mit den Startparametern des Experiments die Beobachtung jedoch nicht reproduzieren. Zwar wird auch dort das gesamte Bromid in aktive Br_x-Spezies umgesetzt, den Hauptanteil trägt nach kurzer Zeit die hypobromige Säure. Erst mit Einbinden einer Dissoziationreaktion von HOX (HOBr → OH + X, bzw. der Erhöhung der Photolysefrequenz) gibt die Simulation das Experiment in den gemessenen Größen richtig wieder, vgl. Abb. 6.1. Da die Photolyse gut bekannt ist und nur die HOX-Spezies betroffen sind, muss der Ursache in unberücksichtigten Reaktionen derer liegen. Das Modell besitzt im Ausgangszustand allerdings keinerlei Gasphasenreaktionen von HOX, obwohl solche durchaus bekannt sind; u.A. sind dies:



Die notwendigen Ergänzungen wurden dem Modellentwickler R. Sander mitgeteilt. In der Simulation fällt der pH-Wert des Aerosols zu Beginn der Brom-Freisetzung auf 3.5, steigt jedoch anschließend durch den Verbrauch der Protonen in Reaktion R2.12 durch das in der Gasphase produzierte HOBr auf Werte über 7.5 an. Die anfängliche Ansäuerung ist laut Simulation einzig auf den Anfangswert von 0.5 ppb NO₂ zurückzuführen; im NO_x-freien Fall ist die Aktivierung von Bromid nur gering. Eine Erhöhung des NO₂ auf 5 ppb reicht wegen der nicht gepufferten Flüssigphase für eine deutliche Aktivierung von Chlor aus. Die Simulation berechnet sehr hohe OH-Konzentrationen von $2.45 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, was durch fehlende Senken wie z.B. Reaktion R6.34 und fehlende KW erklärt wird.

Der obige Modelllauf wurde mit der hundertfachen Menge NO₂ (50 ppb) wiederholt, die Ergebnisse fasst Abb. 6.2 zusammen. Es ist ein Beispiel einer Halogenaktivierung mit Stickoxiden in der Gasphase, wie sie in den Experimenten aus Abb. 5.6 und 5.7 dargestellt ist. Der wichtige Unterschied zwischen diesen beiden Kammerläufen ist das NO₂-Mischungsverhältnis zum Zeitpunkt des Lichteinschaltens. Laut Literatur reagieren im erst genannten Fall, in dem zum Einschaltzeitpunkt des Sonnensimulators das NO₂ noch in hohen Mischungsverhältnissen vorhanden war, die Bromatome mit NO₂ zu BrNO₂ (R2.21). Auch die Freisetzung von Br₂ läuft zu diesem Zeitpunkt über Stickoxide durch das Produkt von BrO + NO₂ in der Reaktion R2.22 und der anschließenden Rekombination R2.23 zu Br₂ in der Flüssigphase. Das dazu notwendige BrO entsteht in Reaktion von Br mit Ozon R2.13. Auf das O₃-Mischungsverhältnis wirkt sich dies wegen der relativ geringen Konzentrationen der Br-Atome nicht merklich aus. In der Simulation des erstgenannten Falls erreicht das BrONO₂ in den ersten 40 Minuten ein Gleichgewicht von 500 ppt. So wird das Bromid bereits in den ersten zehn Minuten komplett aktiviert.

Das BrNO_2 erreicht nach sechs Minuten sein Maximum von 175 ppt, sein Wachstum beginnt sofort nach Lichteinschalten. In der Simulation wurde das gesamte Chlorid in der ersten Stunde aktiviert, ohne dass der Hauptanteil in HOCl gebunden war in Übereinstimmung mit den CIMS Messung aus Abb. 5.11. Der pH-Wert erreichte 1.6. Weiterhin wird in der Modellrechnung der Abbau von Methan durch Chlor und OH zu 20 ppb berechnet. Dieser ist nicht konstant, sondern setzt verstärkt ein, sobald die Verfügbarkeit von Ozon gering wird. Aus der Reaktion der Cl-Atome mit Methan entsteht Salzsäure, die das Aerosol weiter ansäuert und Chlorid zurückliefert. Im Kreislauf der Stickoxide ist dagegen Nitrat die wichtigste Reservoirspezies. Nach dem Verschwinden des Ozons und damit nach Minderung der OH-Konzentration wird Reaktion R2.4 unterbunden und es findet eine Regeneration der Stickoxide aus Nitrat über die HNO_3 -Photolyse in der Gasphase statt, was u. a. in Abb. 5.6 beobachtet wurde. Nach Ausschalten des Sonnensimulators reagieren die Halogenoxide in die Reservoirspezies Cl_2 , BrCl und Br_2 und verbleiben so in der Gasphase, wie es das CIMS-Experiment in Abb. 5.11 belegt. Dieses CIMS-Experiment zeigt außerdem, dass eine initiale Aktivierung von Bromid bereits in Dunkelheit abläuft. Die Freisetzung von Br_2 aus der Flüssigphase beginnt dort sofort nach Zugabe von Ozon. Es sind zwei Mechanismen denkbar:

- R2.11, der ein saures Milieu braucht (S. 8), und
- R2.27, der mit Stickoxiden und Ozon pH-neutral abläuft (S. 10).

Aus den Daten geht nicht eindeutig hervor welcher der beiden Mechanismen ablief, denn mit der Ozoninjektion stieg das N_2O_5 -Mischungsverhältnis ebenfalls rasch an. Ein Anstieg des für R2.27 notwendigen BrNO_2 konnte jedoch nicht beobachtet werden. Da für das Abfließen von R2.11 laut Abbildung 2.1 eine schwache Ansäuerung bereits ausreichend ist, ist der erst genannte Mechanismus tendenziell der wahrscheinlichere.

Unter der Annahme der Quasistationarität von OCIO :

$$\frac{d[\text{OCIO}]}{dt} = k_{\text{A.148}}[\text{ClO}][\text{BrO}] - k_{\text{A.91}}[\text{OCIO}][\text{Cl}] - J(\text{OCIO})[\text{OCIO}] = 0 \quad (6.1)$$

lassen sich für Experimente in denen sowohl BrO und OCIO , als auch ClO gemessen wurde die Konzentrationen der Chloratome während des Ozonabbaus berechnen. Die Selbstreaktion von ClO ($2 \text{ ClO} \rightarrow \text{OCIO} + \text{Cl}$) kann wegen der kleinen Reaktionskonstante ($3.64 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molek/s}$ [11]) in Gl. 6.1 vernachlässigt werden. Ähnliches gilt für die Reaktion $\text{OCIO} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HOCl}$, deren Reaktionskonstante zwar mit $6.48 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molek/s}$ [15] deutlich schneller ist, die typischen Konzentrationen der OH-Radikale von $0.5 - 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ jedoch relativ gering sind. Der Gl. 6.1 folgend war im Experiment in Abb. 5.6 das Mischungsverhältnis der Cl-Atome mit $11 \pm 7 \text{ ppt}$ recht

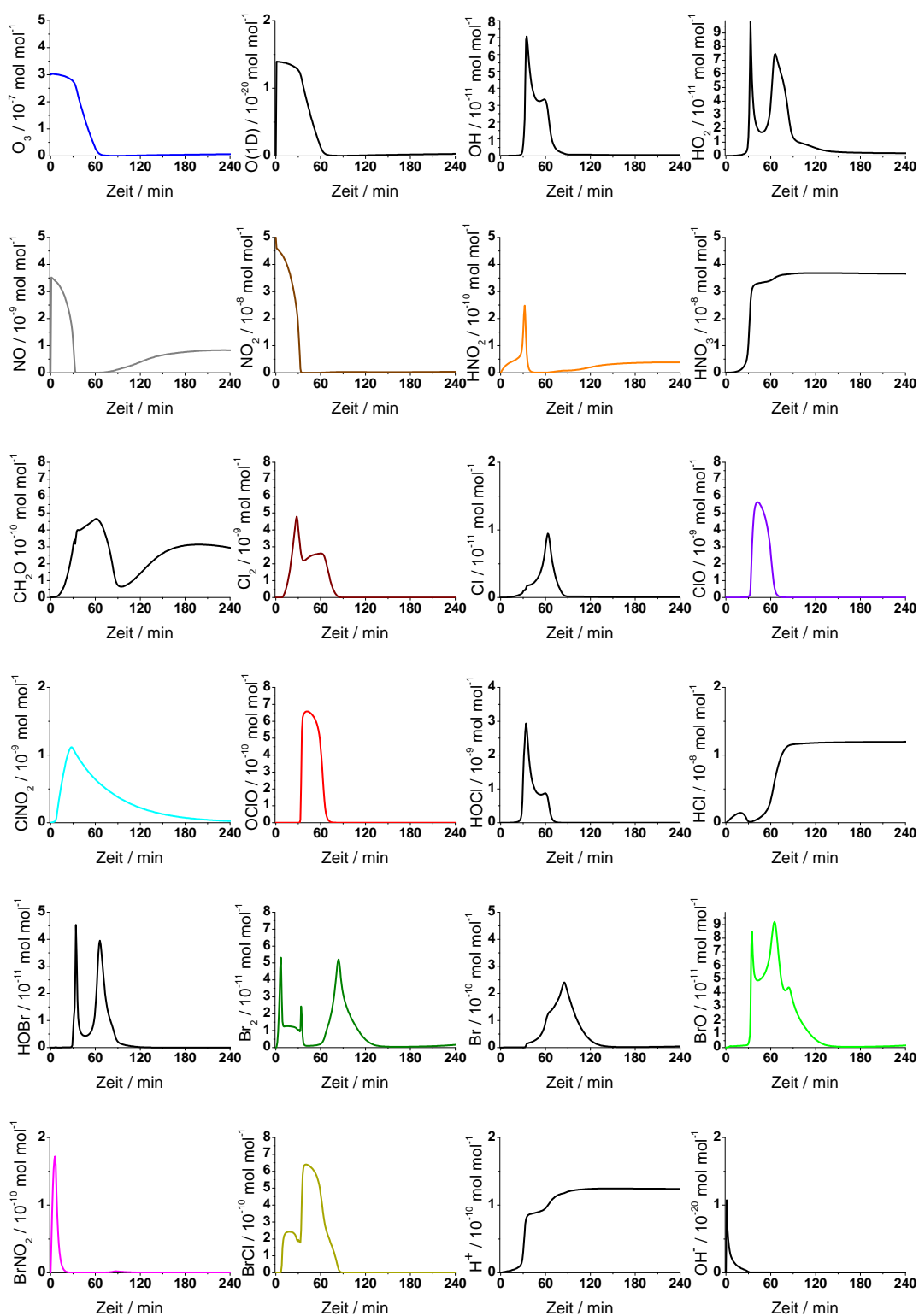
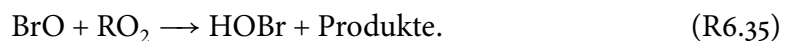


Abbildung 6.2.: MECCA-Simulation einer Halogenaktivierung im Aerosol mit viel NO_x (50 ppb) in der Gasphase, als Beispielrechnung für die Experimente aus Abb. 5.6 und 5.7

konstant und im Experiment in Abb. 5.7 stieg Cl antiproportional zum BrO an, der Mittelwert war 59 ± 40 ppt. Diese Größenordnung wird durch die Simulation in Abb. 6.2 bestätigt. Mit derselben Gleichung lässt sich auch das ClO-Mischungsverhältnis im Auftausalz-Experiment in Abb. 5.10 abschätzen. Die dazu notwendige Konzentration der Cl-Atome wurde aus dem Experiment in Abb. 5.6 übernommen und bezüglich des Flüssigwassergehalts zu 7 ppt linear skaliert. Das BrO-Mischungsverhältnis liegt im dort unter den Nachweisgrenze und muss deshalb aus den verfügbaren Bromid-Ionen des Auftausalz-Aerosols (1.6 mmol/l) und dem Flüssigwassergehalt ($3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) zu 13 ppt abgeschätzt werden (vollständige Aktivierung von Bromid). Zusammen mit den gemessenen 1.5 ppb OClO ergibt dies ein ClO-Mischungsverhältnis von 40 ppb, während aus der ursprünglichen Chloridkonzentration des Aerosols knapp 50 ppb Cl_x -Spezies möglich wären.

Kohlenwasserstoffe verlangsamten den Ozonabbau laut Modell drastisch. Dazu wurde eine Simulation durchgeführt, die zu Beginn 250 ppb n-Butan in der Gasphase enthielt (Abb. 6.3). Das berechnete BrO-Mischungsverhältnis von knapp 200 ppt verursachte im Modell einen Ozonabbau von ca. 7 ppt/s. Auch wurde ein Verlust von insgesamt 50 ppb n-Butan berechnet, woraus das quasistationäre Mischungsverhältnis des Formaldehyd von 2 ppb entstand. Das Formaldehyd fing die freien Bromradikale zu HBr ab und verhinderte so den Abbauzyklus R2.13. Im tatsächlichen Experiment wird dies bestätigt, wie die Abbildungen 5.8 und 5.11 es zeigen. Speziell im Vergleich der beiden CIMS-Messungen werden die Unterschiede deutlich: verbunden mit einer Bromaktivierung, die etwa die Hälfte und einer Chloraktivierung, die ein Zehntel des KW-freien Falls erreichte, wurde der Ozonverlust durch die Zugabe der Kohlenwasserstoffe etwa halbiert. Laut Simulation wird das HOCl-Mischungsverhältnis durch das Abreagieren von Chlor an den KW um eine Größenordnung verringert. Zwar wird auch die HO_2 -Konzentration ($\text{HO}_2 + \text{XO} \rightarrow \text{HOX} + \text{O}_2$), vor allem in Gegenwart von Toluol, reduziert, was sich jedoch nicht zwangsläufig auf die Produktion von HOBr auswirken muss:



Die Reaktion von BrO mit CH_3O_2 ist bekannt und relativ schnell ($1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molek/s}$) wie Aranda et al. es 1997 berichteten [5]. W. Behnke erweiterte diese 2010 auf die gesamte Klasse der RO_2 [34].

Die Chemie der primären Halogenspezies der Gasphase lässt sich in den CIMS Experimenten (Abb. 5.11) betrachten. Diese fanden am selben Tag in einem Abstand von drei Stunden statt. Das im ersten Experiment aktivierte Chlor verblieb nach Ausschalten des Sonnensimulators als Cl_2 in der Gasphase. Durch die Injektion des Aerosols für das anschließende Experiment ab der –75 Minute wurde das Cl_2 an dem frischen Aerosol he-

terogen in Brom umgewandelt. Der dahinter stehende Mechanismus ist gut bekannt und in R2.29 beschrieben, dieser wird industriell zur Bromgewinnung genutzt und wandelt das Chlor in Chlorid um. Da die resultierende Partikelgröße von der Chloridkonzentration der Stammlösung abhängt (s. Abs. 3.2.4) muss die Partikelgröße durch diesen Prozess anwachsen. Auch auffallend in während der Aerosoldosierung ist die Produktion von HONO. Da das NO_x -Signal konstant blieb (Molybdän-Konverter), liegt hier die Annahme einer heterogenen 1 : 1-Umsetzung einer Spezies nach HONO nahe. Die anschließende Ozonzugabe verursachte eine Oxidation von NO, dabei blieb das N_2O_5 -Signal konstant. Die Interpretation des verbleibenden NO_x -Mischungsverhältnisses als das nicht weiter oxidierbares HONO ergibt eine plausible Zuordnung der CIMS-Zählrate zur Konzentration. Abbildung 6.4 fasst die Beobachtungen zusammen. Demnach gab es während der Aerosolinjektion einen HONO-Fluss von der Aerosoloberfläche von $J = 85 \text{ ppb/s/cm}^2$, woraus der Aufnahmekoeffizient γ zu $(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-2}$ abgeschätzt werden kann. Eine bekannte 1 : 1-Umsetzung in Gasphasen-HONO ist



die eine bezüglich Cl^- ungesättigte Flüssigphase voraussetzt und so am haliden Aerosol nur kurz nach dessen Erzeugung ablaufen kann. Der einzig bekannte Wert des Aufnahmekoeffizienten von ClNO am wässrigen Aerosol ist 1.2×10^{-2} , gemessen durch Scheer et al 1997 [184]. Da der Teilchendurchmesser proportional zur dritten Wurzel der Chloridkonzentration in der ursprünglichen Lösung wächst, *müssen* die Reaktionen R6.36 und R2.29 den Partikeldurchmesser vergrößern. Obwohl die selbe Stammlösung in beiden CIMS-Experimenten vernebelt wurde, wuchs der resultierende Teilchendurchmesser durch die Chloridabgabe der Reaktion R6.36 um etwa 100 nm auf 385 nm an.

Abbildung 6.5 zeigt einen Modelllauf mit NO_x und 250 ppb n-Butan. Die Aktivierung von Chlor verursachte dort ein ClO-Mischungsverhältnis im ppb-Bereich mit intensivem Abbau der KW. So wurden 50 ppb n-Butan, jedoch nur 2 ppb Methan abgebaut. Der plötzliche Übergang vom Abbau in eine Photostationarität von Ozon wird im Experiment (Abb. 5.9) noch deutlicher sichtbar als im Modell. Ein solch schneller Stopp des Ozonabbaus wird auch in allen gezeigten Experimenten mit Salzpflanzen beobachtet (Abb. \ref{SP-2}, \ref{SP-38}, \ref{fig:SP-6o_1a}-\ref{fig:SP-6o_2b}). Die Simulation der Salzpflanzenexperimente mit dem HALOBOX-Modell erfolgte unter Anpassung des Ozons und gleichzeitig eines möglichst optimalen BrO-Profils. Abbildung 6.6 zeigt die bestmögliche Anpassung für das '38% rel. Feuchte'-Experiment aus Abb. 5.13 mit den bekannten Randbedingungen. Diese Rechnung ist insofern typisch für alle Simulationen mit Salzpflanzen, als das Bromoxid niemals die beobachteten Werte erreicht. Durch die quadratische Abhängigkeit des Ozonabbaus von der BrO-Konzentration in Gl. 5.5

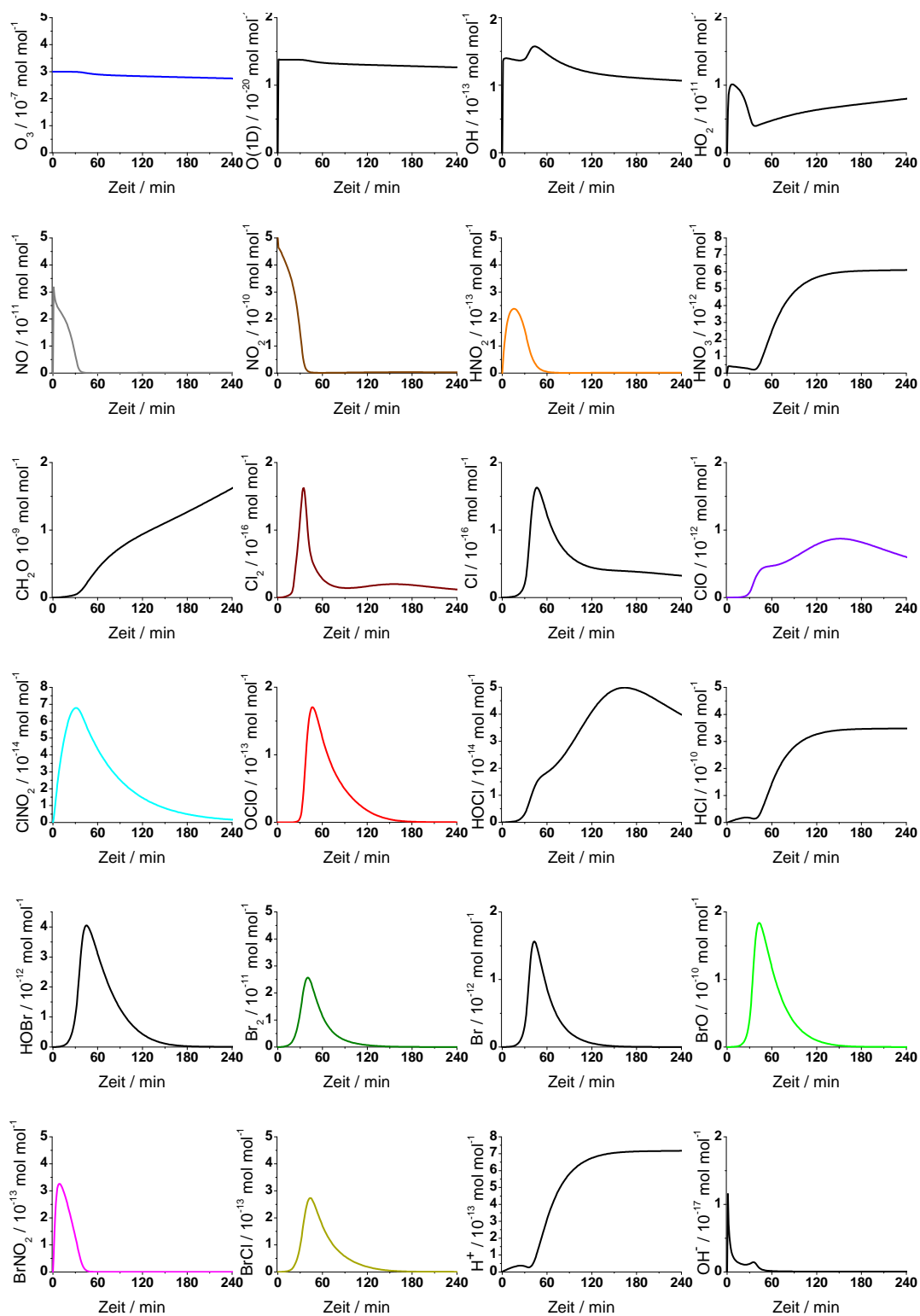


Abbildung 6.3.: MECCA-Simulation einer Halogenaktivierung im Aerosol in Anwesenheit von 250 ppb n-Butan

wird der Ozonabbau bei höheren BrO-Werten intensiver. Nachdem das Ozon vollständig

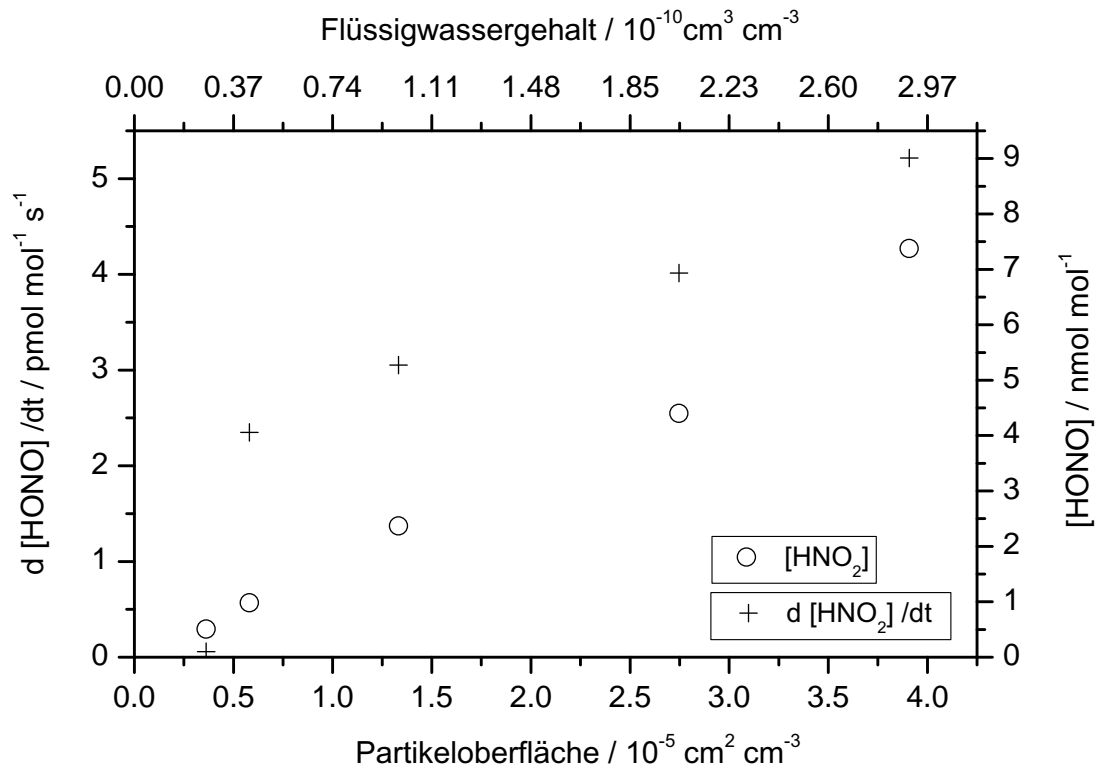
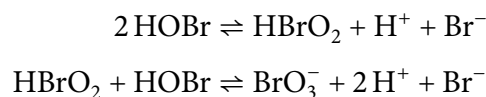


Abbildung 6.4.: Der Anstieg des HONO-Mischungsverhältnisses und seiner Produktionsrate mit wachsender Partikeloberfläche während der Aerosoldosierung zum CIMS-Experiment in Abb. 5.11. Dabei wurde das im vorhergehenden Experiment erzeugte NOCl heterogen an frischem, noch nicht bis zur Chloridsättigung eingetrocknetem Aerosol 1:1 in HONO umgesetzt. Aus dem Zuwachs der Oberfläche und der Steigung der HONO-Produktionsrate lässt sich ein HONO-Fluss $J = 85 \text{ ppb/s/cm}^2$ von der Partikeloberfläche berechnen. Zwischen den Aerosolmessungen lagen jeweils zehn Minuten.

verbraucht ist, sinkt auch das BrO rasch ab. Diese Diskrepanz kann nur durch einen Eintrag von Außen erklärt werden. Bekräftigt wird dies durch die Beobachtung, dass im Gegensatz zu den Aerosolexperimenten die Stickoxide hier niemals gänzlich verschwinden. Die Außenluft lieferte so neues Ozon, NO_x und KW nach. Bemerkenswert rasch steigt das BrO in allen Salzpflanzenexperimenten nach Einschalten des Sonnensimulators an und legt die Vermutung nahe, dass die Vorläufersubstanz bereits im Dunklen vorlag. Eine Möglichkeit sowohl diesen raschen BrO-Anstieg als auch den zu langsamen Ozonverbrauch zu erklären wäre die direkte Freisetzung von OBrO aus dem Salz in der Dunkelheit (vgl. die OBrO-Photolyse in Tab. 4.2). Tatsächlich gibt es einen Mechanismus der OBrO-Freisetzung aus der Flüssigphase [77]:



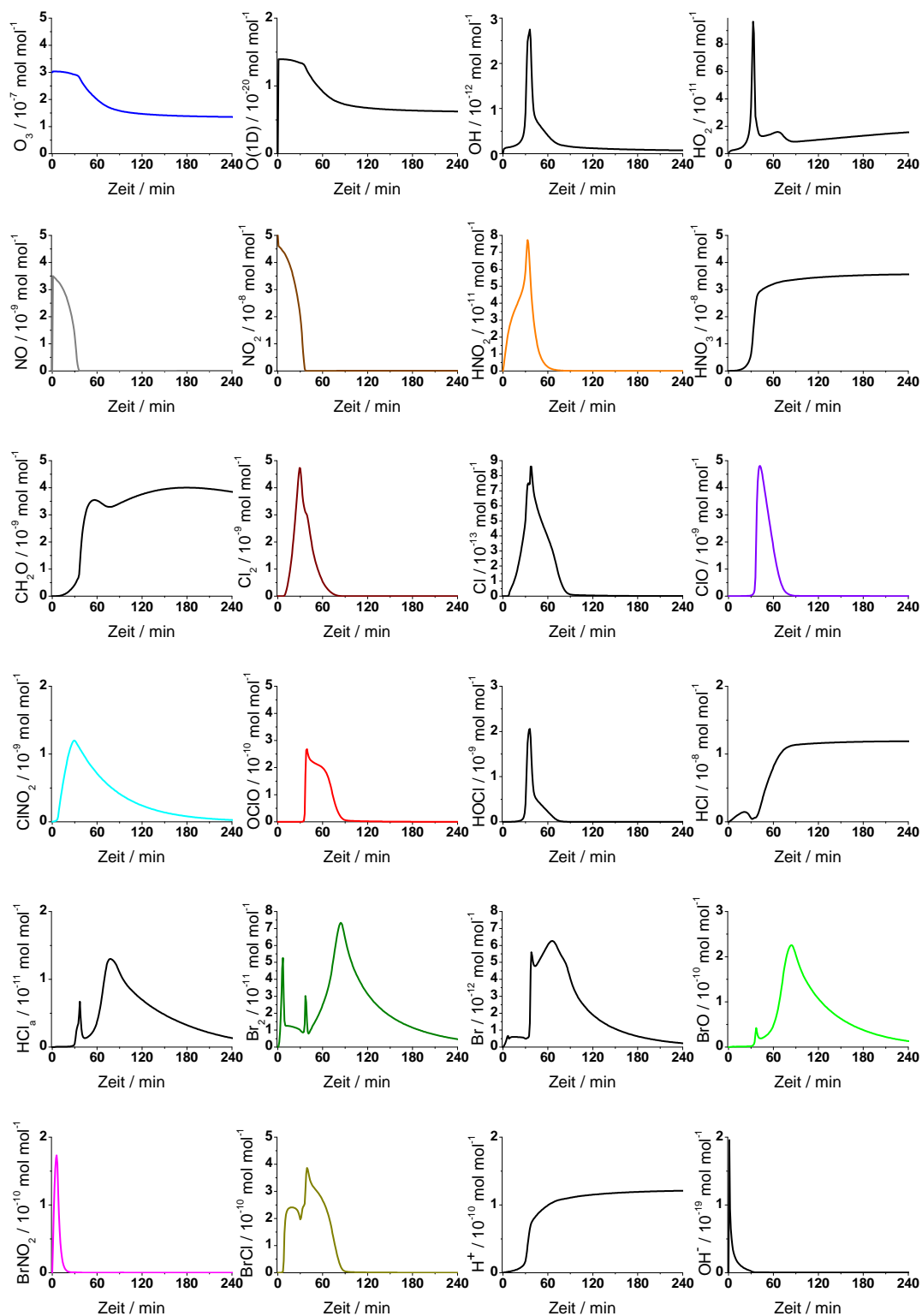
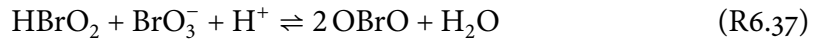


Abbildung 6.5.: MECCA-Simulation einer Halogenaktivierung im Aerosol bei hohem Mischungsverhältnis von NO_2 und 250 ppb n-Butan



Jedoch erscheint sein Abflauen in der Salzpflanne unwahrscheinlich, weil er dort endotherm wäre. Außerdem konnte in einer direkten Untersuchung des im Experiment verwendeten Salzes kein Bromat nachgewiesen werden. In der HALOBOX-Simulation einer möglichen OBrO-Freisetzung steigt das BrO zwar ähnlich schnell wie im Experiment an, erreicht jedoch auch dort nicht das beobachtete Maximum des Experiments. Da das Ozon in den Salzpflanzenexperimenten nicht limitierend war, ist dort das Ausmaß der Bromid-Aktivierung, abgesehen von Stickoxiden, nur von der rel. Feuchte und damit mit der Dicke der Wasserschicht auf dem Salzkristall abhängig, Abbildung 6.7. Dabei ist die Korrelation zwischen der rel. Feuchte und der Wasserschichtdicke gut in der Literatur bekannt [78, 104, 153]. Zusammengefasst haben Stickoxide von allen betrachteten Größen den stärksten Einfluss auf die Halogenaktivierung. In genügend hoher Konzentration vermögen sie durch Bereitstellung von H^+ -Ionen das sowohl das Bromid als auch Chlorid gänzlich zu aktivieren, was vorhergehende Studien bestätigt [35, 211, u.A.]. Abbildung 6.8 zeigt hierzu eine Übersicht. Die darin gezeigten MECCA-Simulationen sind mit 1 ppm Ozon und $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ Flüssigwassergehalt, bei einer Chloridkonzentration im Aerosol von 6.1 mol/l (1 g/l NaCl in der Stammlösung) durchgeführt worden. Die Experimente haben teilweise unterschiedliche Startbedingungen. So war der Flüssigwassergehalt in den 7.6 mg/l NaBr-Experimenten über eine Größenordnung höher als in den 86.4 mg/l NaBr Experimenten, dafür hatten die ersteren injizierte Kohlenwasserstoffe

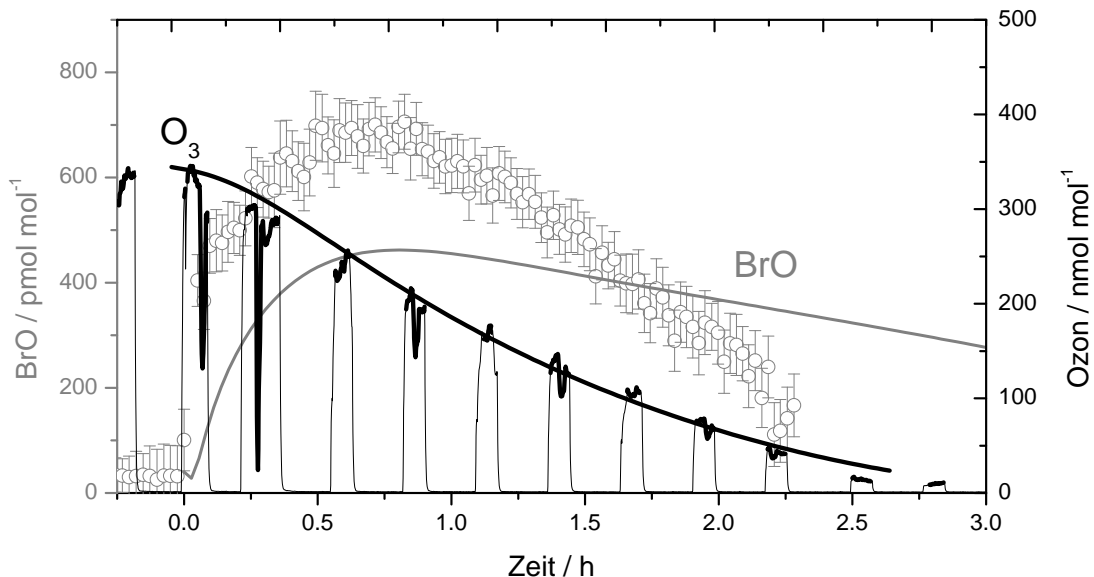


Abbildung 6.6.: HALOBOX-Simulation des Salzpflanzen-Experiments bei 38% rel. Feuchte. Die optimale Simulation des Ozonverlaufs kann das BrO-Mischungsverhältnis nicht reproduzieren und bestätigt die Rechnung aus Abb. 5.13. Ein Ozoneintrag in die Kammer muss vorgelegt sein.

mit einem Mischungsverhältnis von 200 ppb in der Summe. Bereits etwa 100 ppb Stickoxide reichen in der Simulation aus um das Chlorid kurzzeitig vollständig zu aktivieren, dabei wird in den Tröpfchen ein pH-Wert von 2 erreicht. Bei höheren Mischungsverhältnissen von NO_2 ist die Ansäuerung schneller und stärker, sodass das gesamte Chlorid länger aktiviert bleibt und der Ozonabbau schneller ist. Ab der Schwelle von 150 ppb NO_2 beginnt das Chlorid limitierend auf den Ozonabbau zu sein. Bei niedrigen Mischungsverhältnissen ($\text{NO}_2 < 1$ ppb) ist die Chloraktivierung vernachlässigbar klein, sodass dort die Bromidkonzentration ausschlaggebend ist. Die Konzentration des Bromids im Aerosol beeinflusst den $d[\text{O}_3]/dt]_{\text{max}}$ -Term linear, wie Experimente in Übereinstimmung mit Simulationen zeigen.

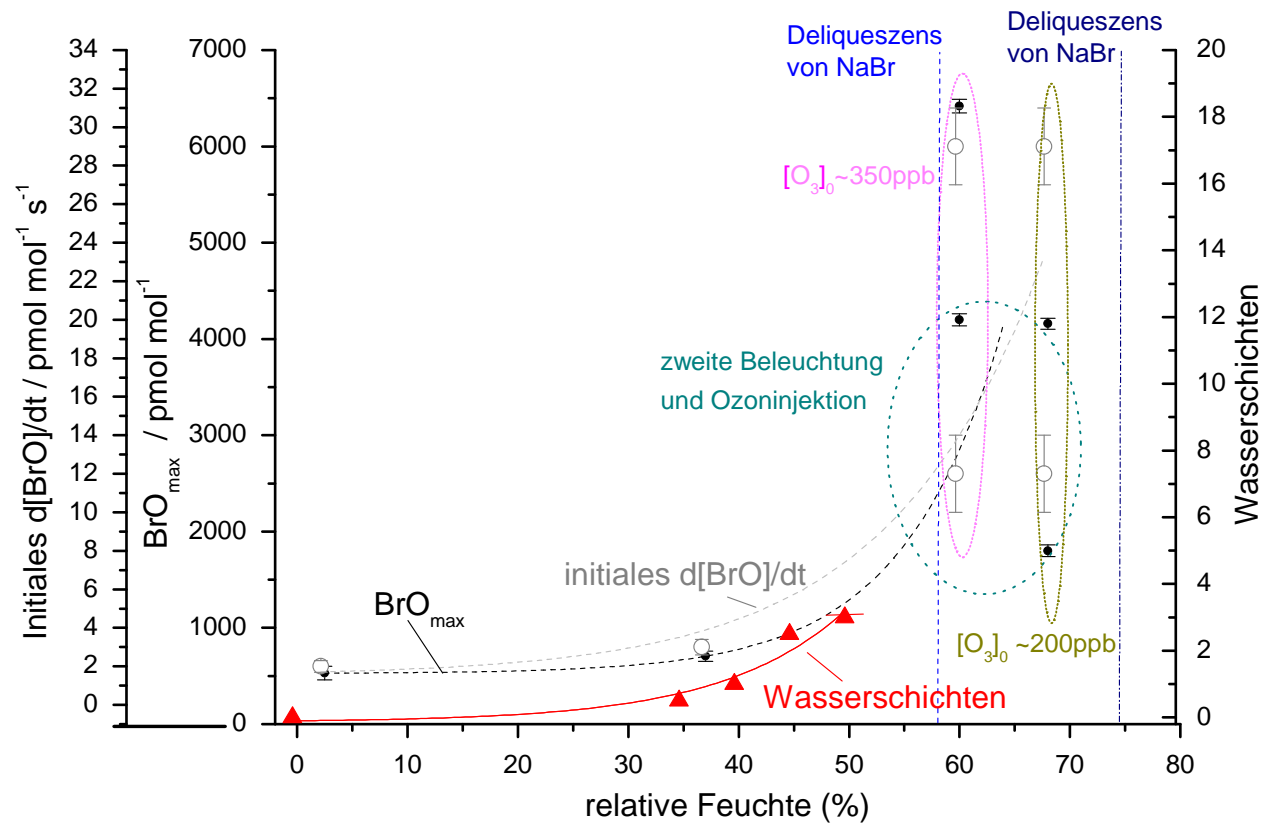


Abbildung 6.7.: Zusammenfassung der Ergebnisse der Salzpflanzenexperimente. Die Freisetzung von Brom aus Salzpflanzen, gemessen anhand der Spitze des BrO-Mischungsverhältnisses ist gekoppelt an die rel. Feuchte im Experiment. Die rel. Feuchte bestimmt die Anzahl der Monoschichten der wässrigen Phase auf den Salzkristallen. Die Abhängigkeit von den Stickoxiden wird hier nicht explizit gezeigt.

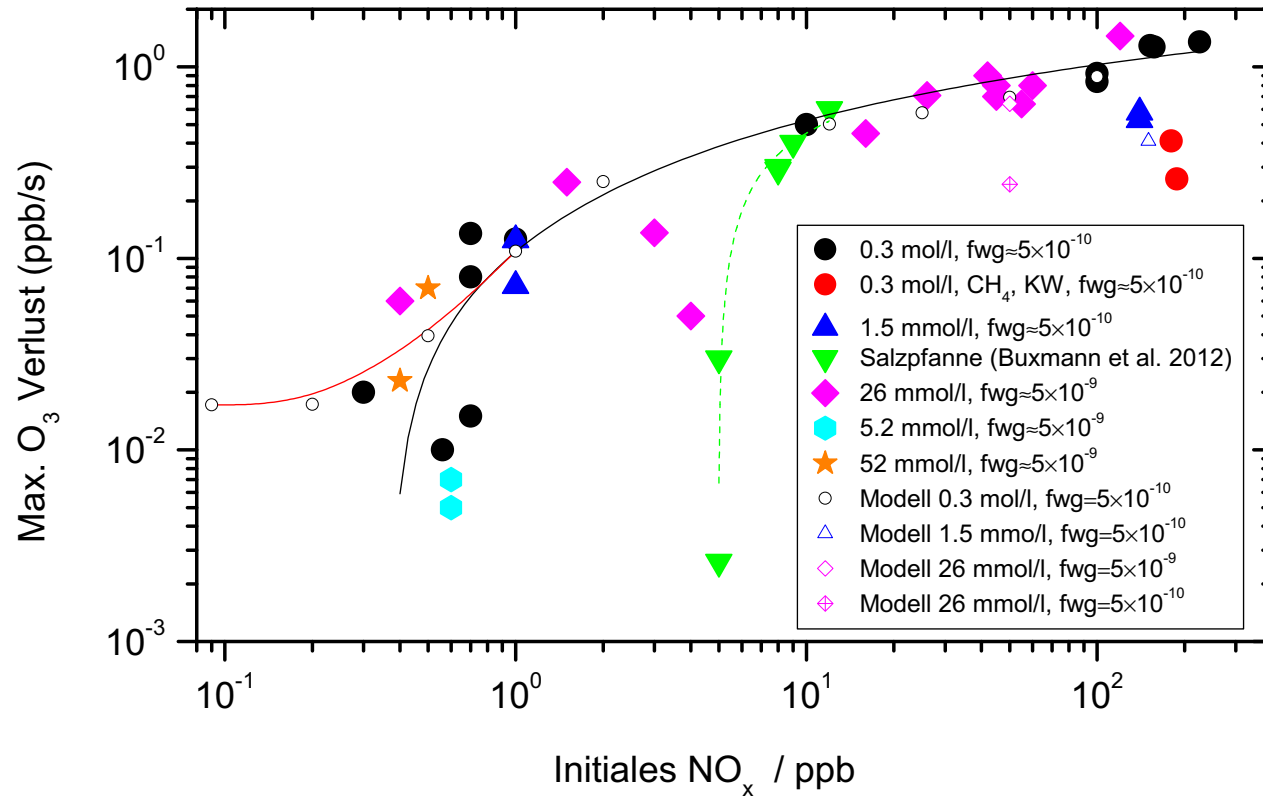


Abbildung 6.8.: Zusammenstellung der durchgeführten Experimente und Simulationsrechnungen anhand des Beobachteten Ozonabbau-Maximums in Abhängigkeit von dem initialen Mischungsverhältnis der Stickoxide. Impliziert sind hier die linear einfließenden Abhängigkeiten von dem Flüssigwassergehalt und der Bromid-Konzentration. Die schwarze durchgezogene Linie ist eine Anpassung ($\{d[O_3]/dt\}_{\max} = 0.223 \frac{ppb}{s} \times \ln([NO_X]_{\text{init}} - 0.63)$) an Experimente bei einem fwg von 5×10^{-10} und einer Bromid-Konzentration von 0.3 mol/l. Sie geht bei kleinen initialen NO_x-Mischungsverhältnissen gegen null, während die simulierten Werte (rote Linie) gegen 1.7×10^{-2} ppb/s tendieren. Dieser Unterschied kann durch KW-Senken in der Kammer erklärt werden; vgl. dazu die vollen roten mit den schwarzen Punkten. Die grünen Dreiecke sind Messungen an Salzpflanzen worin die rel. Feuchte als zusätzlicher Parameter mit einfließt.

7. Schlussfolgerungen

Bislang war vor allem die Rolle der Stickoxide strittig da bei hohen NO_x Konzentrationen niemals Halogenoxide wie BrO oder OCIO beobachtet werden konnten. Die durchgeführten Experimente beweisen dass Stickoxide die Freisetzung von Brom und Chlor aus Bromid- und Chloridhaltiger aquatischer Phase nicht nur begünstigen, sondern diese im großen Ausmaß verrichten. Durch die Stickoxide werden XNO_x -Spezies in die Atmosphäre gebracht - intermediäre Senken, die auf einer Skala von einigen Stunden bis mehreren Tagen photolabil sind. So kann durch Windtransport dieser, reaktives Chlor aus den Küstengebieten in das Binnenland gebracht werden. Stickoxide können die Flüssigphase über die heterogene Reaktion des N_2O_5 auch ansäuern, sodass der HOX-Mechanismus, der Protonen benötigt, effizient ablaufen und Spezies wie Br_2 , BrCl und bei kleinen pH-Werten auch Cl_2 in die Gasphase freisetzen kann. Halogenid-haltige wässrige Phase findet sich jedoch nicht nur in Küstenregionen, sondern auch an Salzseen, Salzhalden und im Straßenverkehr im Winter. Besonders im letztgenannten Fall herrschen auch erhöhte Stickoxid-Mischungsverhältnisse. Der Fall einer Chlor-Freisetzung von Chlor aus Auftausatz im Straßenverkehr ist realistisch. Das Chlor ist in der Lage die Abbaukette von Kohlenwasserstoffen, u.A. die des Treibhausgases Methan, zu initiieren, was deren Aufenthaltszeit in der Atmosphäre verkürzt. Außerdem kann über die intermediäre Spezies NOCl Salpetrige Säure an Oberflächen wässriger Phase produziert werden.

Die gezeigten Experimente sind die weltweit ersten direkten Beobachtungen der Halogenaktivierung mitsamt der Halogenoxide BrO , ClO und OCIO unter kontrollierten Bedingungen eines Laboratoriums. Die Experimente in der Kammer liefen einerseits zwar bei weit höheren Mischungsverhältnissen von Ozon- und Stickoxiden ab, als sie in ländlichen Gebieten vorkommen können, andererseits wurden auch sehr hohe Mischungsverhältnisse der aktiven Halogenspezies beobachtet. Das angepasste CAABA/MECCA-Modell kann die Aerosol-Experimente reproduzieren indem nur der Flüssigwassergehalt samt Ionenkonzentration und die Mischungsverhältnisse der Gase zu Beginn vorgegeben werden, sodass dieses genutzt werden kann um Experimente unter Umweltbedingungen zu simulieren.

Die Messungen an Salzpflanzen sind die ersten ihrer Art und stellen eine mögliche Halogenaktivierung an großen Salzflächen, wie sie etwa an ausgetrockneten Seen oder an mit Auftausatz bestreuten Asphalt vorkommen kann, nach. Für die Halogenaktivierung ist

dort, außer des pH-Werts und des Vorhandenseins von Stickoxiden auch die rel. Luftfeuchte und damit die Flüssigkeitsschichten auf dem hygroskopischen Salzkristall von Belang. In sauren Salzseen, wie sie z.B. an der australischen Westküste vorkommen, kann die Aktivierung von Halogenen unter anoxischen Bedingungen zur Produktion von Organohalogenen führen. Der Nachweis dieser unter Laborbedingungen könnte in künftigen Messungen mit GC/ECD und GC/MS erfolgen. Während der vorliegenden Arbeit wurde die GC-Messtechnik entscheidend verbessert, sodass nun auch Brom-Atome gemessen werden können. Außerdem konnte die Nachweisgrenze der KW in den ppt-Bereich gesenkt werden, sodass solche Messungen unter Einbeziehung der Radical-Clock und DOAS unter Umweltbedingungen erfolgen könnten. Interessant für künftige Aufgabenstellungen ist auch der Einfluss von Komplexbildnern wie Eisen. Mit der verbesserten GC/FID-Apparatur ließen sich auch die relativen Geschwindigkeitskonstanten vieler KW mit Brom-Atomen in einem Fluss-Reaktor bestimmen.

A. Anhang

A.1. Tabellarische Übersicht der Experimente

Für diese Arbeit wurden mehr als 42 Experimente am Aerosol durchgeführt. Nur ein Bruchteil derer konnte im Detail besprochen werden. Die im Folgenden aufgeführten Tabellen sollen Übersicht über die Experimente und die gewonnenen Daten schaffen, sodass die Experimentaldaten zugeordnet werden können. Alle Experimente wurden mit einem festen Chloridgehalt von 1 g/l und mit wechselndem Bromid in der Stammlösung durchgeführt. Der Bromidgehalt ist angegeben als Konzentration von NaBr in der Stammlösung in mg/l. Während der Aerosolgenerierung erhöht sich die Salzkonzentration durch Abdampfen von Wasser von der Aerosoloberfläche (siehe dazu Arbeiten zur Köhlertheorie, z.B.[216]), das Verhältnis zwischen Chlorid, das im finalen Aerosol in Sättigung (6.1 mol/l) ist, und Bromid ändert sich jedoch nicht. Der angegebene Flüssigwassergehalt entspricht dem Aerosolvolumen. Die angegebenen Werte für dO_3/dt entsprechen dem im Experiment beobachteten maximalen Ozonverlust, dieser war nach der angegebenen O_3 -Abbau_{max}-Zeit eingetreten. Bei mehreren Experimenten an einem Tag wurde oft nur Ozon nach-dosiert, während das alte Aerosol benutzt wurde. Da Stickoxide sich als Nitrat in der Flüssigphase niederschlagen und aus dieser in die Gasphase gelangen können, sind die Werte "NO_x aus Vorversuch" mit angegeben. Nicht alle Instrumente waren an jedem Experiment beteiligt, sodass DOAS- und GC-Daten nicht immer verfügbar sind. Fehlende Werte sind durch "gekennzeichnet. Bei Versuchen mit der Radical Clock wurden KW injiziert, deren Mischungsverhältnisse den Ausgang des Experiments beeinflussen. Alle Experimente mit ausreichend guten GC-Daten haben Angaben über maximale OH- und Cl-Konzentrationen. Die Angabe über das initiale Ozon ist so zu verstehen als die Menge des dosierten Ozons. Ozon wurde in Dunkelheit dosiert und zwar nach dem, im NO_x Fall, bereits vorhandenen NO_x. Diese Handhabung hat mehrere Gründe: zum Einen weil Ozon der Oxidator ist und die Chemie in Gang setzt und zum Anderen weil seine Dosierung im Gegensatz zu NO_x sehr rasch erfolgen kann. Der Konsum von Ozon setzt im NO_x Fall bereits im Dunklen, sodass eine Zeit bis zum Einsetzen des Ozonverbrauchs von den Stickoxiden abhängt.

Experimente am Aerosol

Datum	24.11.2010	24.11.2010	10.05.2011	11.05.2011	12.05.2011	13.05.2011	14.05.2011
NaBr (mg/l)	7.68	7.68	0	1.5	7.6	15	1.5
Teilchenanzahl (cm^{-3})	11185	7298	98550	96761	100310	99282	87515
Teilchenoberfläche (cm^2/cm^3)	3.9×10^{-5}	1.43×10^{-5}	2.15×10^{-3}	2.13×10^{-3}	2.19×10^{-3}	1.45×10^{-3}	1.13×10^{-3}
Flüssigwassergehalt (cm^3/cm^3)	2.9×10^{-10}	7.6×10^{-11}	3.96×10^{-8}	3.92×10^{-8}	4×10^{-8}	2.2×10^{-8}	1.59×10^{-8}
initiales O_3 (ppb)	333	367	455	530	665	490	520
$d\text{O}_3/dt$ (ppb/s)	-0.05	-0.12	-0.02	-0.007	-0.005	-0.023	-0.005
O_3 -Abbau _{max} (s)	1500	1000	3000	8700	-	3200	-
NO_x (ppb)	20	20	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
NO_x aus Vorversuch (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
BrO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
BrO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{BrO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
OClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
OClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{OClO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
ClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
ClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
\int (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan (ppb)	29	0	244	245	245	171	61
DMB (ppb)	29	0	0	258	258	193	64
TMB (ppb)	24	0	0	0	0	0	0
Toluol (ppb)	46	0	263	265	265	199	66
OH_{max} (cm^{-3})	-	-	2.53×10^6	2.77×10^6	641814	1.87×10^6	2.96×10^6
Cl_{max} (cm^{-3})	-	-	798733	5320	2975	16127	18650

Experimente am Aerosol

Datum	15.05.2011	15.05.2011	18.08.2011	19.08.2011	25.08.2011	30.08.2011	01.09.2011
NaBr (mg/l)	7.6	15	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
Teilchenanzahl (cm^{-3})	68457	71185	-	-	-	-	-
Teilchenoberfläche (cm^2/cm^3)	1.28×10^{-3}	1.32×10^{-3}	-	-	-	-	-
Flüssigwassergehalt (cm^3/cm^3)	2.17×10^{-8}	2.26×10^{-8}	-	-	-	-	-
initiales O_3 (ppb)	590	525	760	763	287	1103	885
dO_3/dt (ppb/s)	-0.06	-0.07	-	-0.05	-0.4	-1.45	-0.8
O_3 -Abbau _{max} (s)	1700	875	-	-	1780	440	680
NO_x (ppb)	< 1	< 1	25	15	190	120	60
NO_x aus Vorversuch (ppb)	0	0	0	25	0	0	0
BrO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
BrO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{BrO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
OClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
OClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{OClO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
ClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
ClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{ClO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan (ppb)	61	92	-	-	-	-	21
DMB (ppb)	64	64	51	60	58	58	21
TMB (ppb)	0	0	49	58	55	55	0
Toluol (ppb)	66	33	17	25	22	22	21
OH_{max} (cm^{-3})	4.63×10^6	2.66×10^6	3.61×10^6	8.90×10^6	-	-	1.18×10^7
Cl_{max} (cm^{-3})	41450	213553	93005	150843	-	-	1.22×10^6

Experimente am Aerosol

Datum	06.09.2011	06.09.2011	08.09.2011	12.09.2011	12.09.2011	14.09.2011	14.09.2011
NaBr (mg/l)	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
Teilchenanzahl (cm ⁻³)	34948	34948	46208	-	-	-	92065
Teilchenoberfläche (cm ² /cm ³)	2.81×10^{-4}	2.81×10^{-4}	2.31×10^{-4}	-	-	2.78×10^{-4}	-
Flüssigwassergehalt (cm ³ /cm ³)	2.95×10^{-9}	2.95×10^{-9}	1.96×10^{-9}	-	-	2.1×10^{-9}	-
initiales O ₃ (ppb)	901	838	603	730	752	775	818
dO ₃ /dt (ppb/s)	-0.9	-0.8	-0.7	-0.71	-0.136	-0.45	-0.64
O ₃ -Abbau _{max} (s)	650	533	715	563	700	1300	860
NO _X (ppb)	42	45	45	26	3	16	55
NO _X aus Vorversuch (ppb)	0	42	0	3	-	0	16
BrO _{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
BrO _{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
∫ BrO (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
OClo _{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
OClo _{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
∫ OClo (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
ClO _{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
ClO _{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
∫ ClO (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan (ppb)	21	21	21	14	21	0	21
DMB (ppb)	21	21	21	91	21	0	21
TMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
Toluol (ppb)	21	21	21	37	21	0	21
OH _{max} (cm ⁻³)	2.18×10^7	2.32×10^7	-	9.71×10^6	3.74×10^6	-	5.68×10^6
Cl _{max} (cm ⁻³)	172940	142940	-	351851	1.20×10^6	-	1.68×10^6

Experimente am Aerosol

Datum	21.09.2011	14.10.2011	02.11.2011	03.11.2011	03.11.2011	04.11.2011	17.11.2011
NaBr (mg/l)	0	15	86.4	86.4	86.4	-	86.4
Teilchenanzahl (cm^{-3})	-	154891	40409	48348	43632	-	1648
Teilchenoberfläche (cm^2/cm^3)	-	2.68×10^{-4}	9.16×10^{-5}	1.23×10^{-4}	8.14×10^{-5}	-	8.12×10^{-6}
Flüssigwassergehalt (cm^3/cm^3)	-	1.5×10^{-9}	6.14×10^{-10}	8×10^{-10}	4.71×10^{-10}	-	6.43×10^{-11}
initiales O_3 (ppb)	765	475	696	645	640	771	773
$d\text{O}_3/dt$ (ppb/s)	-0.05	-0.5	-0.08	-0.126	-0.135	-0.015	-0.055
O_3 -Abbau _{max} (s)	1100	900	1128	1300	1185	1300	1900
NO_x (ppb)	4	10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NO_x aus Vorversuch (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
BrO_{max} (ppt)	-	-	277	311	346	-	480
BrO_{max} nach (s)	-	-	977	1100	1100	-	514
$\int \text{BrO}$ (ppt s)	838260	1.18×10^6	-	-	620178	-	6.27×10^6
OClO_{max} (ppt)	-	-	-	156	-	-	< 100
OClO_{max} nach (s)	-	-	-	1460	-	-	-
$\int \text{OClO}$ (ppt s)	-	-	-	289685	-	-	-
ClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	-
ClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	-
$\int \text{ClO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	-
n-Pentan (ppb)	42	0	0	21	0	0	0
DMB (ppb)	42	0	0	21	0	0	0
TMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
Toluol (ppb)	42	0	0	21-	0	0	0
OH_{max} (cm^{-3})	-	-	-	6.39×10^6	-	-	-
Cl_{max} (cm^{-3})	-	-	-	216413	-	-	-

Experimente am Aerosol

Datum	17.11.2011	18.11.2011	18.11.2011	18.11.2011	18.11.2011	22.11.2011	26.11.2011
NaBr (mg/l)	-	86.4	86.4	86.4	86.4	7.6	86.4
Teilchenanzahl (cm^{-3})	-	1625	738	3753	3096	33031	17761
Teilchenoberfläche (cm^2/cm^3)	-	1.02×10^{-5}	5.06×10^{-6}	1.91×10^{-5}	1.70×10^{-5}	1.39×10^{-5}	6.74×10^{-5}
Flüssigwassergehalt (cm^3/cm^3)	-	9.20×10^{-11}	4.68×10^{-11}	1.65×10^{-10}	1.47×10^{-10}	7.93×10^{-11}	5.27×10^{-10}
initiales O_3	505	578	657	570	541	500	1314
dO_3/dt (ppb/s)	-0.017	-0.725	-0.44	-0.84	-0.925	-0.01	-1.29
O_3 -Abbau _{max} (s)	5500	108	83	635	587	200 Plateau	665
NO_x (ppb)	22	0.5	0.5	100	100	0.2	152
NO_x aus Vorversuch (ppb)	0	200	200	0	100	0	0
BrO_{max} (ppt)	-	-	-	515	-	147	841
BrO_{max} nach (s)	-	-	-	473	-	1400	660
$\int \text{BrO}$ (ppt s)	-	-	-	419954	-	366886	564214
OClO_{max} (ppt)	-	-	-	2976	-	-	6900
OClO_{max} nach (s)	-	-	-	694	-	-	720
$\int \text{OClO}$ (ppt s)	-	-	-	1.76×10^6	-	-	3.73×10^6
ClO_{max} (ppt)	-	-	-	-	-	-	4114
ClO_{max} nach (s)	-	-	-	-	-	-	1504
$\int \text{ClO}$ (ppt s)	-	-	-	-	-	-	2.32×10^6
n-Pentan (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
DMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
TMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
Toluol (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
OH_{max} (cm^{-3})	-	-	-	-	-	-	-
Cl_{max} (cm^{-3})	-	-	-	-	-	-	2.70×10^8

Experimente am Aerosol

Datum	27.11.2011	08.03.2012	09.03.2012	12.03.2012	12.03.2012	13.03.2012	14.03.2012
NaBr (mg/l)	86.4	86.4	86.4	86.4	86.4	0.47	0.47
Teilchenanzahl(cm^{-3})	2580	15329	41501	23210	15443	19090	16589
Teilchenoberfläche (cm^2/cm^3)	9.71×10^{-6}	5.82×10^{-5}	1.16×10^{-4}	5.40×10^{-5}	4.19×10^{-5}	5.92×10^{-5}	4.9×10^{-5}
Flüssigwassergehalt (cm^3/cm^3)	8.20×10^{-11}	4.55×10^{-10}	7.98×10^{-10}	3.50×10^{-10}	2.86×10^{-10}	4.62×10^{-10}	3.3×10^{-10}
initiales O_3	1313	2840	425	371	577	705	630
dO_3/dt (ppb/s)	-1.71	-1.35	-1.27	-0.26	-0.41	-0.072	-0.58
O_3 -Abbau _{max} (s)	412	150	435	1100	702	2010	1134
NO_x (ppb)	130	225	157	188	180	1	140
NO_x aus Vorversuch (ppb)	0	0	0	0	188	0	0
BrO_{max} (ppt)	-	1540	-	-	-	-	550
BrO_{max} nach (s)	-	< 60	-	-	-	-	475
$\int \text{BrO}$ (ppt s)	-	1.33×10^6	-	-	-	-	252568
OClO_{max} (ppt)	-	6200	-	-	-	-	1836
OClO_{max} nach (s)	-	1120	-	-	-	-	1550
$\int \text{OClO}$ (ppt s)	-	1.04×10^7	-	-	-	-	1.73×10^6
ClO_{max} (ppt)	-	17800	-	-	-	-	-
ClO_{max} nach (s)	-	1677	-	-	-	-	-
$\int \text{ClO}$ (ppt s)	-	1.80×10^7	-	-	-	-	-
n-Pentan (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
DMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
TMB (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
Toluol (ppb)	0	0	0	0	0	0	0
OH_{max} (cm^{-3})	-	-	-	-	-	-	-
Cl_{max} (cm^{-3})	-	1.45×10^9	-	-	-	-	-

A.2. Mathematica Script zur OH/Cl-Auswertung

(*Die Temperatur, T, und die Aktivierungsenergien sind in Einheiten von K angegeben, die Zeit, t, in Sekunden.*)

(*Zuordnung der, an die Messergebnisse angepassten, hier sigmoiden Funktionen*)

NeoP[t_]:= 552+(936-552)/(1+(t/39164)^{1.1535})

DMB[t_]:=322+(437.6-322)/(1+(t/9815.8)^{1.66026})

TMP[t_]:=324.9+(572-324.9)/(1+(t/12560)^{1.25525})

toluol[t_]:=357.5+(714.5-357.5)/(1+(t/11515)^{0.75906})

(*Aufstellung der Differentialgleichungen mit Gewichtung durch die Geschwindigkeitskonstanten. Da die*)

(*angepassten Funktionen differenzierbar sind, ist dies im strengeren Sinn ein überbestimmtes lineares*)

(*Gleichungssystem mit zwei Unbekannten.*)

k1:=NeoP'[tau]==-1.65 10⁻¹² (T/298)²×exp(-1720/T)× NeoP[tau] OH - 1.11 10⁻¹⁰ NeoP [tau]Cl

k2:=DMB'[tau]==-3.37 10⁻¹¹ ×exp(-809/T) ×DMB[tau] OH- 1.68 10⁻¹⁰ DMB[tau] Cl

k3:=TMP'[tau]==-2.09 10⁻¹² ×exp(-1160/T) ×TMP [tau]OH-2.26 10⁻¹⁰ TMP[tau]Cl

k4:=toluol'[tau]==-2.09 10⁻¹² ×exp(322/T) ×toluol[tau] OH - 5.90 10⁻¹¹ toluol[tau] Cl

(*Header*)

array={ "Zeit\toh12\toh13\toh14\toh23\toh24\toh34\tMittelOH
 \tstdOH\tcl12\tcl13\tcl14\tcl23\tcl24\tcl34\tMittelCl\tstdCl" };
T=298; (*Temperatur*)

i=0;

While[i<38, (*Zeitschritte*)

tau=i 500; (*Zeitauflösung*)

e12:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k2},{Cl,OH}]; (*Paarweise Lösung des lin. Gleichungssystems*)

e13:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k3},{Cl,OH}]; (*und Zuordnung zu den Vektoren e*)

e14:={Cl,OH}/.Solve[{k1,k4},{Cl,OH}];

e23:={Cl,OH}/.Solve[{k2,k3},{Cl,OH}];

e24:={Cl,OH}/.Solve[{k2,k4},{Cl,OH}];

e34:={Cl,OH}/.Solve[{k3,k4},{Cl,OH}];

oh12=e12[[1,2]]; cl12=e12[[1,1]]; (*Auflösung der Vektoren in zwei Skalare*)

oh13=e13[[1,2]]; cl13=e13[[1,1]];
oh14=e14[[1,2]]; cl14=e14[[1,1]];
oh23=e23[[1,2]]; cl23=e23[[1,1]];
oh24=e24[[1,2]]; cl24=e24[[1,1]];
oh34=e34[[1,2]]; cl34=e34[[1,1]];

(*Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung, hier nur unter Berücksichtigung der Alkan-Toluol Lösungen*)

Mittel=(e24+e14+e34)/3;

std=|Sqrt[(1/2)((e24-Mittel)²+(e14-Mittel)²+(e34-Mittel)²)];

```
(*Ausgabe aller Ergebnisse*)
array=Append[array,{tau,oh12,oh13,oh14,oh23,oh24,oh34,Mittel[[1,2]],std[[1,2]],
                cl12,cl13,cl14,cl23,cl24,cl34,Mittel[[1,1]],std[[1,1]]}];
i++]
Export["C:\users\cer\desktop\OHCl.dat",array];
```

A.3. Mathematica Script zur OH/Cl/Br-Auswertung

```
NeoP[t_] := 2108*exp(-t/110992)
DMB[t_] := 4206*exp(-t/68077)
TMP[t_] := 528.3 + (6.64564 106 - 528.3)/(1 + exp((t + 61007.46)/8078.15))
toluol[t_] := 60.49 + (2.6118 106 - 450.11)/(1 + exp((t + 31237.9)/5213.6))

k1:=NeoP'[tau]==-1.65 10-12 (T/298)2*exp(-1720/T)* NeoP[tau] OH - 1.11 10-10 NeoP [tau]Cl
k2:=DMB'[tau]==-3.37 10-11 *exp(-809/T)DMB[tau] OH- 1.68 10-10 DMB[tau] Cl
k3:=TMP'[tau]==-2.09 10-12 *exp(-1160/T)TMP [tau]OH-2.26 10-10 TMP[tau]Cl-6.8 10-15 TMP[tau] Br
k4:=toluol'[tau]==-2.09 10-12 *exp(322/T)toluol[tau] OH - 5.90 10-11 toluol[tau] Cl-1.3 10-14 toluol[tau] Br

array={ "Zeit\toh123\toh134\toh234\tMittelOH\tstdOH\tcl123\tcl134\tcl234\tMittelcl\tstdcl\tbr123
\tbr134\tbr234\tMittelbr\tstdbr" };

T=298;
i=0;
While[i<30,
tau=i 500;
e123:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k1,k2,k3},{Cl,OH,Br}];
e134:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k1,k3,k4},{Cl,OH,Br}];
e234:={Cl,OH,Br}/.Solve[{k2,k3,k4},{Cl,OH,Br}];

oh123=e123[[1,2]];
oh134=e134[[1,2]];
oh234=e234[[1,2]];

cl123=e123[[1,1]];
cl134=e134[[1,1]];
cl234=e234[[1,1]];

br123=e123[[1,3]];
br134=e134[[1,3]];
br234=e234[[1,3]];

Mittel=(e123+e134)/2;

std=\[Sqrt](1/1(((e123-Mittel)2+(e134-Mittel)2)));
```

```
array=Append[array,{tau,oh123,oh134,oh234,Mittel[[1,2]],std[[1,2]],  
cl123,cl134,cl234,Mittel[[1,1]],std[[1,1]],br123,br134,br234,Mittel[[1,3]],std[[1,3]]};  
i++]  
Export["C:\Users\cer\Desktop\OHC1.dat",array];
```


A.4. Die anorganischen Reaktionen des HaloBox Modells

Das halobox-Modell besteht im wesentlichen aus den nachfolgenden Reaktionen, die als anorganische Ergänzung zum MCM zu verstehen sind. Da die Lichtintensität des Sonnensimulators mit dem Abbrand der Lampen abnimmt, können die Photolysefrequenzen mit dem Parameter $L = 1 \dots 4$ skaliert werden.

Reaktion	Reaktionsrate ¹	Quelle
A.1 $\text{O}(1\text{D}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-11} \times \exp(67/T)$	[9]
A.2 $\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(107.04/T)$	[9]
A.3 $\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.63 \times 10^{-10} \times \exp(60/T)$	[74]
A.4 $\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	1.1×10^{-10}	[9]
A.5 $\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{O}$	$9.02 \times 10^{-37} 1.3 \times 10^{-36} \exp(1910/RT)$	[75]
A.6 $\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	4.4×10^{-11}	[9]
A.7 $\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	7.2×10^{-11}	[9]
A.8 $\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{N}_2} \text{O}_3$	$5.6 \times 10^{-34} \times (T/298)^{-2.6}$	[9]
A.9 $\text{O} + \text{OH} \longrightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$1.81 \times 10^{-11} \times (T/298)^{-0.32} \times \exp(176.8/T)$	[167]
A.10 $\text{O}_3 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.0 \times 10^{-12} \times \exp(-2060.3/T)$	[13]
A.11 $\text{O}_3 + \text{O}(1\text{D}) \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	1.2×10^{-10}	[10]
A.12 $\text{O}_3 + \text{O}(1\text{D}) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	1.2×10^{-10}	[10]
A.13 $\text{O}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-10} \times \exp(-480/T)$	[16]
A.14 $\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-12} \times \exp(-941/T)$	[13]
A.15 $\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \text{O}^1\text{D}$	$L \times 2.01887 \times 10^{-5}$	
A.16 $\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 1.59546 \times 10^{-4}$	
A.17 $\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2$	$5.4 \times 10^{-32} \times (T/298)^{-1.80}$	[10]
A.18 $\text{OH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2$	$6.89 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-0.8}$	[10]
A.19 $\text{OH} + \text{OH} \longrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$6.2 \times 10^{-14} \times (T/298)^{2.6} \times \exp(945/T)$	[13]
A.20 $\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$7.7 \times 10^{-12} \times \exp(-2101/T)$	[13]
A.21 $\text{HO}_2 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^{-11} \times \exp(224/T)$	[13]
A.22 $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.97 \times 10^{-16} \times (T/298)^{4.57} \times \exp(693/T)$	[13]
A.23 $\text{HO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	7.2×10^{-11}	[13]
A.24 $\text{HO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	5.6×10^{-12}	[13]
A.25 $\text{HO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2.4×10^{-12}	[13]
A.26 $\text{HO}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.8 \times 10^{-11} \times \exp(250/T)$	[13]
A.27 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-13} \times \exp(600/T)$	[13]
A.28 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{N}_2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-33} \times \exp(980/T)$	[13]
A.29 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4.5×10^{-32}	[13]
A.30 $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{OH} + \text{OH}$	$L \times 22.68726 \times 10^{-6}$	
A.31 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$1.4 \times 10^{-12} \times \exp(-2000/T)$	[13]
A.32 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.9 \times 10^{-12} \times \exp(-160/T)$	[13]
A.33 $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-12} \times \exp(-1310/T)$	[13]
A.34 $\text{NO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	$7.42 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-2.4}$	[9]

¹Einheiten sind: s^{-1} für Reaktionen erster Ordnung, $\text{cm}^3/\text{Moleküle/s}$ für Reaktionen zweiter Ordnung und $\text{cm}^6/\text{Moleküle}^2/\text{s}$ für Reaktionen dritter Ordnung.

A.35	$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.6 \times 10^{-12} \times \exp(269.4/T)$	[13]
A.36	$\text{NO} + \text{O}(3\text{P}) \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^{-31} \times (T/300)^{-1.6}$	[9]
A.37	$\text{NO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{O}_3$	$3.1 \times 10^{-34} \times (T/300)^{-7.7}$	[9]
A.38	$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 0.00522$	[9]
A.39	$\text{NO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$	4.0×10^{-10}	[69]
A.40	$\text{NO}_2 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$5.5 \times 10^{-12} \times \exp(188/T)$	[13]
A.41	$\text{NO}_2 + \text{O}(3\text{P}) \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_3$	$9.02 \times 10^{-32} \times (T/298)^{-2}$	[9]
A.42	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-13} \times \exp(-2470/T)$	[13]
A.43	$\text{NO}_2 + \text{OH} \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	$2.5 \times 10^{-30} \times (T/298)^{-4.4}$	[69]
A.44	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_4$	$2.14 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-3.1}$	[57]
A.45	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{N}_2\text{O}_5$	$2.81 \times 10^{-30} \times (T/298)^{-3.5}$	[9]
A.46	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	1.0×10^{-12}	[13]
A.47	$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HONO}$	6.07×10^{-35}	[214]
A.48	$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}_2$	$L \times 0.00838$	
A.49	$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 0.07025$	
A.50	$\text{NO}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	2.0×10^{-11}	[13]
A.51	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	2.51×10^{-12}	[25]
A.52	$\text{NO}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \times \exp(109.45/T)$	[13]
A.53	$\text{N}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO} + \text{NO}_2$	$2.01 \times 10^{-7} \times (T/298)^{-8.70} \times \exp(-4880/T)$	[10]
A.54	$\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1.1510^{-16} \times \exp(-6500/T)$	[10]
A.55	$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$L \times 1.94451 \times 10^{-5}$	
A.56	$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_3 + \text{NO} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 1.05727 \times 10^{-8}$	
A.57	$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 4.11889 \times 10^{-7}$	
A.58	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	2.5×10^{-22}	[13]
A.59	$\text{HONO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	5×10^{-19}	[69]
A.60	$\text{HONO} \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{OH}$	$L \times 0.00108$	
A.61	$\text{HONO} + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.5 \times 10^{-12} \times \exp(260/T)$	[13]
A.62	$\text{HNO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{OH} + \text{NO}_2$	$L \times 2.66045 \times 10^{-7}$	
A.63	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.5×10^{-13}	[10]
A.64	$\text{HNO}_3 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	3×10^{-17}	[68]
A.65	$\text{HNO}_4 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.1 \times 10^{-5} \times \exp(-10600/T)$	[10]
A.66	$\text{HNO}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{OH} + \text{NO}_3$	$L \times 1.68178 \times 10^{-6}$	
A.67	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{Cl}$	$L \times 0.0012$	
A.68	$\text{Cl} + \text{Cl} \xrightarrow{\text{M}} \text{Cl}_2$	$3.45 \times 10^{-33} \times \exp(820.3/T)$	[24]
A.69	$\text{Cl}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}$	$3.6 \times 10^{-12} \times \exp(-1200/T)$	[11]
A.70	$\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2.8 \times 10^{-11} \times \exp(-250/T)$	[11]
A.71	$\text{Cl} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClOO} + \text{O}_2$	$1.63 \times 10^{-33} \times (T/298)^{-2.9}$	[11]
A.72	$\text{Cl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{HCl}$	$3.9 \times 10^{-11} \times \exp(-2310/T)$	[11]
A.73	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \times \exp(174/T)$	[15]
A.74	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	$6.3 \times 10^{-11} \times \exp(-570/T)$	[11]
A.75	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{HCl}$	$1.1 \times 10^{-11} \times \exp(-980.2/T)$	[11]
A.76	$\text{Cl} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{ClNO}$	$9.02 \times 10^{-32} \times (T/298)^{-1.6}$	[69]
A.77	$\text{Cl} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$	2.4×10^{-11}	[11]

A.78	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OO} + \text{HCl}$	7.41×10^{-11}	[68]
A.79	$\text{ClO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 1.15 \times 10^{-4}$	
A.80	$\text{ClO} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-11} \times \exp(110/T)$	[11]
A.81	$\text{ClO} + \text{ClO} \xrightarrow{\text{M}} \text{Cl}_2\text{O}_2$	$2.05 \times 10^{-32} \times (T/298)^{-4}$	[11]
A.82	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1.01 \times 10^{-12} \times \exp(-1590/T)$	[145]
A.83	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}$	$3.0 \times 10^{-11} \times \exp(-2451/T)$	[11]
A.84	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{OCIO} + \text{Cl}$	$3.50 \times 10^{-13} \times \exp(-1370/T)$	[11]
A.85	$\text{ClO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl}$	1.9×10^{-11}	[11]
A.86	$\text{ClO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	1.2×10^{-12}	[11]
A.87	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$4.8 \times 10^{-13} \times \exp(700/T)$	[69]
A.88	$\text{ClO} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6.2 \times 10^{-12} \times \exp(295/T)$	[11]
A.89	$\text{ClO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClONO}_2$	$1.64 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-3.4}$	[11]
A.90	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{ClOO}$	$4.9 \times 10^{-12} \times \exp(-329.5/T)$	[15]
A.91	$\text{OCIO} + \text{Cl} \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$3.2 \times 10^{-11} \times \exp(170/T)$	[11]
A.92	$\text{ClOO} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2.31×10^{-10}	[69]
A.93	$\text{ClOO} + \text{Cl} \longrightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	1.2×10^{-11}	[69]
A.94	$\text{OCIO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-12} \times \exp(600.2/T)$	[11]
A.95	$\text{OCIO} \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 0.038$	
A.96	$\text{ClOO} \xrightarrow{\text{M}} \text{Cl} + \text{O}_2$	$2.8 \times 10^{-10} \times \exp(-1820/T)$	[15]
A.97	$\text{Cl}_2\text{O} + \text{Cl} \longrightarrow \text{ClO} + \text{Cl}_2$	$6.2 \times 10^{-11} \times \exp(130/T)$	[11]
A.98	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}_2$	$7.6 \times 10^{-11} \times \exp(65/T)$	[11]
A.99	$\text{Cl}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{ClO} + \text{ClO}$	$L \times 6.40443 \times 10^{-4}$	
A.100	$\text{Cl}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{ClO} + \text{ClO}$	2.73×10^{-18}	[11]
A.101	$\text{Cl}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{OCIO} + \text{ClO}$	$1.4 \times 10^{-10} \times \exp(-3810/T)$	[11]
A.102	$\text{HCl} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-3300/T)$	[69]
A.103	$\text{HCl} + \text{O}(1\text{D}) \longrightarrow \text{ClO} + \text{H}$	3.6×10^{-11}	[56]
A.104	$\text{HCl} + \text{O}(1\text{D}) \longrightarrow \text{Cl} + \text{OH}$	1×10^{-10}	[56]
A.105	$\text{HCl} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$1.7 \times 10^{-12} \times \exp(-230/T)$	[11]
A.106	$\text{HCl} + \text{H} \longrightarrow \text{Cl} + \text{H}$	$2.41 \times 10^{-12} \times (T/298)^{1.44} \times \exp(-1240/T)$	[3]
A.107	$\text{HOCl} \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{OH}$	$L \times 1.32871 \times 10^{-4}$	
A.108	$\text{HOCl} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	1.7×10^{-13}	[11]
A.109	$\text{HOCl} + \text{OH} \longrightarrow \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.01 \times 10^{-12} \times \exp(500.6/T)$	[69]
A.110	$\text{ClNO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}$	1.5×10^{-4}	
A.111	$\text{ClNO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{NO}_2$	$L \times 1.51193 \times 10^{-4}$	
A.112	$\text{ClONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{NO}_3$	$L \times 2.09834 \times 10^{-5}$	
A.113	$\text{ClONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{ClO} + \text{NO}_2$	$L \times 3.08242 \times 10^{-6}$	
A.114	$\text{ClONO}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3$	$6.2 \times 10^{-12} \times \exp(145.5/T)$	[11]
A.115	$\text{ClONO}_2 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{ClO} + \text{NO}_3$	$4.5 - 12 \times \exp(-900/T)$	[11]
A.116	$\text{Br} + \text{Br} \xrightarrow{\text{M}} \text{Br}_2$	$4.31 \times 10^{-33} \times (T/298)^{-2.77}$	[73]
A.117	$\text{Br} + \text{BrCl} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}$	3.32×10^{-15}	[24]
A.118	$\text{Br} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}$	1.1×10^{-15}	[72]
A.119	$\text{Br} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800/T)$	[11]
A.120	$\text{Br} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-12} \times \exp(-450/T)$	[11]
A.121	$\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{HBr}$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-3000/T)$	[69]
A.122	$\text{Br} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{BrNO}_2$	$4.2 \times 10^{-31} \times (T/300)^{-2.4}$	[11]

A.123	$\text{Br} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{BrNO}$	8.0×10^{-32}	[71]
A.124	$\text{Br} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{HCO}$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800/T)$	[15]
A.125	$\text{HCO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	5.2×10^{-12}	[15]
A.126	$\text{Br} + \text{HCO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{CO}$	2.81×10^{-10}	[159]
A.127	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{OOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HBr}$	$2.6 \times 10^{-12} \times \exp(-1600/T)$	[124]
A.128	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$1.3 \times 10^{-11} \times \exp(-360/T)$	[15]
A.129	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	$6.35 \times 10^{-15} \times \exp(440/T)$	[15]
A.130	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$	$6.65 \times 10^{-1} \times 1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800/T)$	
A.131	$\text{Br} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_3$	$8.62 \times 10^{-1} \times 1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800/T)$	
A.132	$\text{Br} + \text{BENZAL} \longrightarrow \text{HBr} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3$	1×10^{-13}	
A.133	$\text{BrCl} \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{Cl}$	$L \times 0.0054$	
A.134	$\text{BrCl} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl}_2$	1.45×10^{-11}	[60]
A.135	$\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{Br}$	$L \times 0.01294$	
A.136	$\text{Br}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	$2.0 \times 10^{-11} \times \exp(240.5/T)$	[11]
A.137	$\text{Br}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$	$2.3 \times 10^{-10} \times \exp(135/T)$	[26]
A.138	$\text{BrO} \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 0.01777$	
A.139	$\text{BrO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{BrONO}_2$	$4.8 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-3.1}$	[11]
A.140	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$6.19 \times 10^{-12} \times \exp(500.3/T)$	[10]
A.141	$\text{BrO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	1.00×10^{-12}	[28, 11]
A.142	$\text{BrO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{Br} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	2.0×10^{-17}	[15]
A.143	$\text{BrO} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-11} \times \exp(230/T)$	[11]
A.144	$\text{BrO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{Br} + \text{Br} + \text{O}_2$	2.7×10^{-12}	[11]
A.145	$\text{BrO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-14} \times \exp(840/T)$	[11]
A.146	$\text{BrO} + \text{NO} \longrightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$8.7 \times 10^{-12} \times \exp(260/T)$	[11]
A.147	$\text{BrO} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{OBrO} + \text{NO}_2$	1.0×10^{-12}	[11]
A.148	$\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{OClO} + \text{Br}$	$1.6 \times 10^{-12} \times \exp(431/T)$	[11]
A.149	$\text{BrO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	$5.8 \times 10^{-13} \times \exp(170/T)$	[11]
A.150	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{Br} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	1.4×10^{-12}	[12]
A.151	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{HOBr} + \text{HCHO}$	4.3×10^{-12}	[12]
A.152	$\text{OBrO} \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}(3\text{P})$	0.2	
A.153	$\text{OBrO} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	4.25×10^{-12}	
A.154	$\text{HBr} + \text{BrO} \longrightarrow \text{Br} + \text{HOBr}$	2.1×10^{-14}	[93]
A.155	$\text{HBr} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$6.59 \times 10^{-12} \times \exp(-1540/T)$	[16]
A.156	$\text{HBr} + \text{OH} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$6.7 \times 10^{-12} \times \exp(155.2/T)$	[11]
A.157	$\text{HBr} + \text{H} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2$	$1.73 \times 10^{-11} \times (T/298)^{0.50} \times \exp(-299.5/T)$	[138]
A.158	$\text{HOBr} \xrightarrow{h\nu} \text{OH} + \text{Br}$	$L \times 0.00113$	
A.159	$\text{HOBr} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{OH} + \text{BrO}$	$1.20 \times 10^{-10} \times \exp(-430/T)$	[11]
A.160	$\text{HBr} + \text{Cl} \longrightarrow \text{Br} + \text{HCl}$	$1.99 \times 10^{-11} \times \exp(-357.2/T)$	[70]
A.161	$\text{BrNO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{NO}_2$	$L \times 0.00288$	
A.162	$\text{BrONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Br} + \text{NO}_3$	$L \times 5.49697 \times 10^{-4}$	
A.163	$\text{BrONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{BrO} + \text{NO}_2$	$L \times 1.57983 \times 10^{-4}$	
A.164	$\text{BrONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{BrONO} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 4.59012 \times 10^{-5}$	
A.165	$\text{BrONO}_2 + \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}_3$	6.71×10^{-11}	[96]
A.166	$\text{BrONO}_2 + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{BrONO}$	$1.9 \times 10^{-11} \times \exp(215.3/T)$	[11]
A.167	$\text{BrNO} \longrightarrow \text{Br} + \text{NO}$	$j(\text{brno})$	

A.168	$\text{BrNO} + \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}$	3.72×10^{-10}	
A.169	$\text{CH}_3 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}$	$8.92 \times 10^{-12} \times \exp(810/T)$	[24]
A.170	$\text{I} + \text{I} \xrightarrow{\text{M}} \text{I}_2$	$5.51 \times 10^{-34} \times \exp(575/T)$	[24]
A.171	$\text{I} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{IO} + \text{O}_3$	$2.1 \times 10^{-11} \times \exp(-830/T)$	[11]
A.172	$\text{I} + \text{OCIO} \longrightarrow \text{IO} + \text{ClO}$	$9.71 \times 10^{-12} \times \exp(1190/T)$	[27]
A.173	$\text{I} + \text{BrO} \longrightarrow \text{IO} + \text{Br}$	1.2×10^{-11}	[69]
A.174	$\text{I} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HI} + \text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-11} \times \exp(-1090/T)$	[11]
A.175	$\text{I} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{NOI}$	$1.81 \times 10^{-32} \times (T/298)^{-1}$	[11]
A.176	$\text{I} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$	1×10^{-10}	
A.177	$\text{I} + \text{NOI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{NO}$	1.66×10^{-10}	[22]
A.178	$\text{I} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_2\text{I}$	$3.02 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-1}$	[11]
A.179	$\text{I} + \text{CH}_2\text{I} \longrightarrow \text{CH}_2\text{I}_2$	1.33×10^{-10}	[105]
A.180	$\text{I}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{I} + \text{I}$	$L \times 0.05595$	
A.181	$\text{I}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HOI} + \text{I}$	2.1×10^{-10}	[11]
A.182	$\text{I}_2 + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{I} + \text{INO}_3$	1.5×10^{-12}	[15]
A.183	$\text{IBr} \xrightarrow{h\nu} \text{I} + \text{Br}$	$L \times 0.02314$	
A.184	$\text{ICl} \xrightarrow{h\nu} \text{I} + \text{Cl}$	$L \times 0.00829$	
A.185	$\text{IO} \xrightarrow{h\nu} \text{I} + \text{O}(3\text{P})$	$L \times 0.08634$	
A.186	$\text{IO} + \text{IO} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2$	$5.4 \times 10^{-11} \times \exp(180.4/T) \times 0.56$	
A.187	$\text{IO} + \text{IO} \longrightarrow \text{I}_2\text{O}_2$	$5.4 \times 10^{-11} \times \exp(180.4/T) \times 0.44$	
A.188	$\text{IO} + \text{O}(3\text{P}) \longrightarrow \text{I} + \text{O}_2$	1.40×10^{-10}	[11]
A.189	$\text{IO} + \text{BrO} \longrightarrow \text{OIO} + \text{Br}$	6.8×10^{-11}	[11]
A.190	$\text{IO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{OCIO} + \text{I}$	6.6×10^{-12}	[11]
A.191	$\text{IO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{I} + \text{Cl} + \text{O}_2$	3.0×10^{-12}	[11]
A.192	$\text{IO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{ICl} + \text{O}_2$	2.4×10^{-12}	[11]
A.193	$\text{IO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-11} \times \exp(540/T)$	[11]
A.194	$\text{IO} + \text{NO} \longrightarrow \text{I} + \text{NO}$	$7.15 \times 10^{-12} \times \exp(300/T)$	[11]
A.195	$\text{IO} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{IONO}_2$	$7.96 \times 10^{-31} \times (T/298)^{-5}$	[11]
A.196	$\text{IO} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{OIO} + \text{NO}_2$	9×10^{-12}	
A.197	$\text{OIO} \longrightarrow \text{IO} + \text{O}(3\text{P})$		
A.198	$\text{OIO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HIO}_3$	$2.2 \times 10^{-10} \times \exp(243/T)$	[154]
A.199	$\text{OIO} + \text{NO} \longrightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$	$1.1 \times 10^{-12} \times \exp(542/T)$	[11]
A.200	$\text{HI} + \text{OH} \longrightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	$1.6 \times 10^{-11} \times \exp(440/T)$	[11]
A.201	$\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{OO} + \text{I}$	$L \times 2.73648 \times 10^{-6}$	
A.202	$\text{CH}_3\text{I} + \text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-12} \times \exp(-1120/T)$	[15]
A.203	$\text{IONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{IO} + \text{NO}_2$	$L \times 0.02617$	

A.5. Der chemische Mechanismus von MECCA

Im Folgenden ist der komplette chemische Mechanismus des CAABA/MECCA-Modells aufgetragen, so wie dieser in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde. Die dem Modell zugrundeliegende Veröffentlichung "The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0" der Autoren: Sander, R., Baumgaertner, A., Gromov, S., Harder, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Kubistin, D., Regelin, E., Riede, H., Sandu, A., Taraborrelli, D., Tost, H., and Xie, Z.-Q. In: Geosci. Model Dev., 4, 373-380 (2011) ist verfügbar unter <http://www.geosci-model-dev.net/4/373>. Das Modell wurde in dieser Konfiguration betrieben:

```
KPP Version: 2.2.1-rs5
MECCA Version: 3.0
Datum: August 9, 2012.
Ausgewählte Reaktionen:
"Tr && (G || Aa) && !Hg"a
```

Anzahl der Aerosolmoden: 2

Anzahl der Spezies im ausgewählten Mechanismus:

```
Gasphase:      178
Flüssigphase:  146
Alle Spezies:  324
```

Anzahl der Reaktionen im ausgewählten Mechanismus:

```
Gasphase (Gmn):      335
Flüssigphase (Annn): 270
Henry (Hnn):         158
Photolyse (Jnn):     101
Heterogene (HETnnn): 0
Gleichgewichte (EQnn): 100
Isotopen Austausch (DGnnn): 0
Dummy (Dnn):         2
Alle Reaktionen:     968
```

^aTr: Troposphäre, G: Gasphase, Aa: Aerosol, !Hg: ohne Quecksilber

Table 1: Gas phase reactions

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G1000	StTrG	$O_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3.3E-11*EXP(55./temp)$	Sander et al. (2006)
G1001	StTrG	$O_2 + O(^3P) \rightarrow O_3$	$6.E-34*((temp/300.)**(-2.4))*c_{air}$	Sander et al. (2006)
G1004	StTrG	$O_3 \rightarrow O_2$	$1.3E-5$	see note
G2100	StTrG	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$k_{3rd}(temp, c_{air}, 4.4E-32, 1.3, 4.7E-11, 0.2, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G2104	StTrG	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.7E-12*EXP(-940./temp)$	Sander et al. (2006)
G2105	StTrG	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.8E-12*EXP(-1800./temp)$	Sander et al. (2006)
G2107	StTrG	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2 O_2$	$1.E-14*EXP(-490./temp)$	Sander et al. (2006)
G2109	StTrG	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8E-11*EXP(250./temp)$	Sander et al. (2006)
G2110	StTrG	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	k_{H02_H02}	Christensen et al. (2002), Kircher and Sander (1984)*
G2111	StTrG	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2 OH$	$1.63E-10*EXP(60./temp)$	Sander et al. (2006)
G2112	StTrG	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$1.8E-12$	Sander et al. (2006)
G3101	StTrG	$N_2 + O(^1D) \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.15E-11*EXP(110./temp)$	Sander et al. (2006)
G3103	StTrGN	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$3.E-12*EXP(-1500./temp)$	Sander et al. (2006)
G3106	StTrGN	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2E-13*EXP(-2450./temp)$	Sander et al. (2006)
G3108	StTrGN	$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$1.5E-11*EXP(170./temp)$	Sander et al. (2006)
G3109	StTrGN	$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	k_{N03_N02}	Sander et al. (2006)*
G3110	StTrGN	$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	$k_{N03_N02}/(2.7E-27*EXP(11000./temp))$	Sander et al. (2006)*
G3200	TrGN	$NO + OH \rightarrow HONO$	$k_{3rd}(temp, c_{air}, 7.0E-31, 2.6, 3.6E-11, 0.1, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G3201	StTrGN	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.5E-12*EXP(250./temp)$	Sander et al. (2006)
G3202	StTrGN	$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$	$k_{3rd}(temp, c_{air}, 1.8E-30, 3.0, 2.8E-11, 0., 0.6)$	Sander et al. (2006)
G3203	StTrGN	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HNO_4$	k_{N02_H02}	Sander et al. (2006)*
G3204	TrGN	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$3.5E-12$	Sander et al. (2006)
G3205	TrGN	$HONO + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1.8E-11*EXP(-390./temp)$	Sander et al. (2006)
G3206	StTrGN	$HNO_3 + OH \rightarrow H_2O + NO_3$	k_{HN03_OH}	Sander et al. (2006)*
G3207	StTrGN	$HNO_4 \rightarrow NO_2 + HO_2$	$k_{N02_H02}/(2.1E-27*EXP(10900./temp))$	Sander et al. (2006)*
G3208	StTrGN	$HNO_4 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1.3E-12*EXP(380./temp)$	Sander et al. (2006)
G3209	TrGN	$NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$	$1.7E-12*EXP(-710./temp)$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3210	TrGN	$NH_2 + O_3 \rightarrow NH_2O + O_2$	$4.3E-12*EXP(-930./temp)$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3211	TrGN	$NH_2 + HO_2 \rightarrow NH_2O + OH$	$4.8E-07*EXP(-628./temp)*temp**(-1.32)$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3212	TrGN	$NH_2 + HO_2 \rightarrow HNO + H_2O$	$9.4E-09*EXP(-356./temp)*temp**(-1.12)$	Kohlmann and Poppe (1999)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G3213	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{N}_2$	$1.92\text{E-}12 * ((\text{temp}/298.) ** (-1.5))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3214	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.41\text{E-}11 * ((\text{temp}/298.) ** (-1.5))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3215	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.2\text{E-}11 * ((\text{temp}/298.) ** (-2.0))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3216	TrGN	$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{O} + \text{NO}$	$0.8\text{E-}11 * ((\text{temp}/298.) ** (-2.0))$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3217	TrGN	$\text{NH}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{O}_2$	$1.2\text{E-}14$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3218	TrGN	$\text{NH}_2\text{O} \rightarrow \text{NHOH}$	$1.3\text{E}3$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3219	TrGN	$\text{HNO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$8.0\text{E-}11 * \text{EXP}(-500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3220	TrGN	$\text{HNO} + \text{NHOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{NO}$	$1.66\text{E-}12 * \text{EXP}(-1500./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3221	TrGN	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{NO}$	$1.0\text{E-}12 * \text{EXP}(-1000./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3222	TrGN	$\text{NHOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.66\text{E-}12$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3223	TrGN	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{NHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$4.13\text{E-}11 * \text{EXP}(-2138./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G3224	TrGN	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$3.65\text{E-}14 * \text{EXP}(-4600./\text{temp})$	Kohlmann and Poppe (1999)
G4101	StTrG	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.85\text{E-}20 * \text{EXP}(2.82 * \log(\text{temp}) - 987./\text{temp})$	Atkinson (2003)
G4102	TrG	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2.9\text{E-}12 * \text{EXP}(-345./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4103	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$4.1\text{E-}13 * \text{EXP}(750./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4104	StTrGN	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$2.8\text{E-}12 * \text{EXP}(300./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4105	TrGN	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$1.3\text{E-}12$	Atkinson et al. (2006)
G4106a	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2.*\text{R}02 * 9.5\text{E-}14 * \text{EXP}(390./\text{temp}) / (1.+$ $26.2 * \text{EXP}(1130./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)
G4106b	StTrG	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow .5 \text{HCHO} + .5 \text{CH}_3\text{OH} + .5 \text{O}_2$	$2.*\text{R}02 * 9.5\text{E-}14 * \text{EXP}(390./\text{temp}) / (1.+$ $26.2 * \text{EXP}(-1130./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)
G4107	StTrG	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .7 \text{CH}_3\text{O}_2 + .3 \text{HCHO} + .3 \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{CH300H_OH}}$	Sander et al. (2006)*
G4108	StTrG	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$9.52\text{E-}18 * \text{EXP}(2.03 * \log(\text{temp}) + 636./\text{temp})$	Sivakumaran et al. (2003)
G4109	TrGN	$\text{HCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$3.4\text{E-}13 * \text{EXP}(-1900./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4110	StTrG	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$(1.57\text{E-}13 + \text{cair} * 3.54\text{E-}33)$	McCabe et al. (2001)
G4111	TrG	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.0\text{E-}13$	Sander et al. (2006)
G4200	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.49\text{E-}17 * \text{temp} * \text{temp} * \text{EXP}(-499./\text{temp})$	Atkinson (2003)
G4201	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HCHO} + .63 \text{CO} + .13 \text{HO}_2 + 0.23125$ $\text{HCOOH} + 0.13875 \text{HCHO} + 0.13875 \text{H}_2\text{O}_2 + .13 \text{OH}$	$1.2\text{E-}14 * \text{EXP}(-2630./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4202	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	$k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 1.0\text{E-}28, 4.5, 8.8\text{E-}12,$ $0.85, 0.6)$	Sander et al. (2006)
G4203	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	$7.5\text{E-}13 * \text{EXP}(700./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4204	TrGNC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.6\text{E-}12 * \text{EXP}(365./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G4205	TrGNC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.3\text{E-}12$	Atkinson et al. (1999)
G4206	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow .98 \text{CH}_3\text{CHO} + .38 \text{HO}_2 + .02 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	$3.1\text{E-}13 * \text{R}02$	Rickard and Pascoe (2009)*

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4207	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .43 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + .43 \text{H}_2\text{O} + .57 \text{CH}_3\text{CHO} + .57 \text{OH}$	$0.6 \cdot k_{\text{CH300H_OH}} + 8.01\text{E-}12$	see note
G4208	TrGC	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{H}_2\text{O}$	$4.4\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(365./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G4209	TrGNC	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HNO}_3$	KN03AL	Sander et al. (2006)
G4210	TrGC	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.2\text{E-}14 \cdot \text{EXP}(855./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G4211a	TrGC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OOH}$	$4.3\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(1040./\text{temp}) / (1.+1./37. \cdot \text{EXP}(660./\text{temp}))$	Tyndall et al. (2001)
G4211b	TrGC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{O}_3$	$4.3\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(1040./\text{temp}) / (1.+37. \cdot \text{EXP}(-660./\text{temp}))$	Tyndall et al. (2001)
G4212	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$8.1\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(270./\text{temp})$	Tyndall et al. (2001)
G4213	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$k_{\text{CH3C03_N02}}$	Sander et al. (2006)
G4214	TrGNC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$4.\text{E-}12$	Canosa-Mas et al. (1996)
G4217	TrGC	$\text{CH}_3\text{C(O)OO} \rightarrow .7 \text{CH}_3\text{O}_2 + .7 \text{CO}_2 + .3 \text{CH}_3\text{COOH}$	$1.00\text{E-}11 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4218	TrGC	$\text{CH}_3\text{C(O)OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{H}_2\text{O}$	$0.6 \cdot k_{\text{CH300H_OH}}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4220	TrGNC	$\text{PAN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.50\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(-650./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4221	TrGNC	$\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{NO}_2$	$k_{\text{PAN_M}}$	Sander et al. (2006)*
G4222	TrGC	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow 0.636 \text{GLYOX} + 0.636 \text{OH} + 0.364 \text{HCOOH} + 0.364 \text{CO} + 0.364 \text{HO}_2$	$k_{\text{3rd}}(\text{temp}, \text{cair}, 5.5\text{e-}30, 0.0, 8.3\text{e-}13, -2., 0.6)$	Sander et al. (2006)
G4223	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow .8 \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + .2 \text{GLYOX} + .2 \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.00\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4224	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3$	KN03AL	Rickard and Pascoe (2009)
G4225	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3 \rightarrow .7 \text{HCHO} + .7 \text{CO}_2 + .7 \text{HO}_2 + .3 \text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$1.00\text{E-}11 \cdot \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4226	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow .71 \text{HOCH}_2\text{CO}_3\text{H} + .29 \text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H} + .29 \text{O}_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4227	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{CO}_2$	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4228	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PHAN}$	$k_{\text{CH3C03_N02}}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4229	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{CO}_2$	$\text{KR02N03} \cdot 1.60$	Rickard and Pascoe (2009)
G4230	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.73\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4231	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CO}_3\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6.19\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4232	TrGNC	$\text{PHAN} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	$k_{\text{PAN_M}}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4233	TrGNC	$\text{PHAN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.12\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4234	TrGC	$\text{GLYOX} + \text{OH} \rightarrow 1.2 \text{CO} + .6 \text{HO}_2 + .4 \text{HCOCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.14\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4235	TrGNC	$\text{GLYOX} + \text{NO}_3 \rightarrow 1.2 \text{CO} + .6 \text{HO}_2 + .4 \text{HCOCO}_3 + \text{HNO}_3$	KN03AL	Rickard and Pascoe (2009)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4236	TrGC	$\text{HCOCO}_3 \rightarrow .7 \text{ CO} + .7 \text{ HO}_2 + .7 \text{ CO}_2 + .3 \text{ HCOCO}_2\text{H}$	$1.00\text{E}-11*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4237	TrGC	$\text{HCOCO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow .71 \text{ HCOCO}_3\text{H} + .29 \text{ HCOCO}_2\text{H} + .29 \text{ O}_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4238	TrGNC	$\text{HCOCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4239	TrGNC	$\text{HCOCO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	KR02NO3*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4240	TrGC	$\text{HCOCO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.23\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4241	TrGC	$\text{HCOCO}_3\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.58\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4242	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow .6 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} + .2 \text{ HOCH}_2\text{CHO} + .2 \text{ ETHGLY}$	$2.00\text{E}-12*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4243	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow .24875 \text{ HO}_2 + .4975 \text{ HCHO} + .74625 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} + .995 \text{ NO}_2 + .005 \text{ ETHOHNO}_3$	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)*
G4244	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HYETHO}_2\text{H}$	$2.00\text{E}-13*\text{EXP}(1250./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4245	TrGNC	$\text{ETHOHNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.40\text{E}-13$	Rickard and Pascoe (2009)
G4246a	TrGC	$\text{HYETHO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.6*k_{\text{CH300H_OH}}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4246b	TrGC	$\text{HYETHO}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.38\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4247a	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HOCH}_2\text{CHO}$	$6.00\text{E}-14*\text{EXP}(-550./\text{temp})*\text{C}(\text{ind_02})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4247b	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{HCHO}$	$9.50\text{E}13*\text{EXP}(-5988./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4248	TrGC	$\text{ETHGLY} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.70\text{E}-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4300	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow .736 \text{ iC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + .264 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + .264 \text{ CO}_2 + .264 \text{ HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.55\text{E}-17*\text{temp}*\text{temp}*\text{EXP}(-61./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4301	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3 \rightarrow .28 \text{ CH}_3\text{O}_2 + .1 \text{ CH}_4 + .075 \text{ CH}_3\text{COOH} + .56 \text{ CO} + .075 \text{ HCOOH} + .09 \text{ H}_2\text{O}_2 + .28 \text{ HO}_2 + .2 \text{ CO}_2 + .545 \text{ CH}_3\text{CHO} + .545 \text{ HCHO} + .36 \text{ OH}$	$6.5\text{E}-15*\text{EXP}(-1900./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G4302	TrGC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{HYPROPO}_2$	$\text{k_3rd}(\text{temp}, \text{cair}, 8.\text{E}-27, 3.5, 3.\text{E}-11, 0., 0.5)$	Atkinson et al. (1999)
G4303	TrGNC	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{PRONO}_3\text{BO}_2$	$4.6\text{E}-13*\text{EXP}(-1155./\text{temp})$	Atkinson et al. (1999)
G4304	TrGC	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{iC}_3\text{H}_7\text{OOH}$	$1.9\text{E}-13*\text{EXP}(1300./\text{temp})$	Atkinson (1997)*
G4305	TrGNC	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow .96 \text{ CH}_3\text{COCH}_3 + .96 \text{ HO}_2 + .96 \text{ NO}_2 + .04 \text{ iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$	$2.7\text{E}-12*\text{EXP}(360./\text{temp})$	Atkinson et al. (1999)
G4306	TrGC	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + .8 \text{ HO}_2$	$4.\text{E}-14*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4307	TrGC	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow .27 \text{ iC}_3\text{H}_7\text{O}_2 + .73 \text{ CH}_3\text{COCH}_3 + .73 \text{ OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.66\text{E}-11 + 0.6*k_{\text{CH300H_OH}}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4311	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$(1.33\text{E}-13+3.82\text{E}-11*\text{EXP}(-2000./\text{temp}))$	Sander et al. (2006)
G4312	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H}$	$8.6\text{E}-13*\text{EXP}(700./\text{temp})$	Tyndall et al. (2001)
G4313	TrGNC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	$2.9\text{E}-12*\text{EXP}(300./\text{temp})$	Sander et al. (2006)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4314	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 \rightarrow .6 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + .6 \text{ HCHO} + .2 \text{ MGLYOX} + .2 \text{ CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$	$7.5\text{E}-13*\text{EXP}(500./\text{temp})*2.*\text{R02}$	Tyndall et al. (2001)
G4315a	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.6*k_{\text{CH300H_OH}}$	see note
G4315b	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8.39\text{E}-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4316	TrGC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.\text{E}-12$	Atkinson et al. (1999)
G4317	TrGC	$\text{MGLYOX} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{CO}$	$8.4\text{E}-13*\text{EXP}(830./\text{temp})$	Tyndall et al. (1995)
G4320	TrGNC	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NO}_2$	$6.2\text{E}-13*\text{EXP}(-230./\text{temp})$	Atkinson et al. (1999)
G4321	TrGNC	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4322	TrGC	$\text{HYPROPO2} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$8.80\text{E}-13*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4323	TrGC	$\text{HYPROPO2} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HYPROPO2H}$	$\text{KR02H02}*0.520$	Rickard and Pascoe (2009)
G4324	TrGNC	$\text{HYPROPO2} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4325	TrGNC	$\text{HYPROPO2} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4326a	TrGC	$\text{HYPROPO2H} + \text{OH} \rightarrow \text{HYPROPO2}$	$1.90\text{E}-12*\text{EXP}(190./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4326b	TrGC	$\text{HYPROPO2H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$2.44\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4327	TrGNC	$\text{PRONO3BO2} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{PR2O2HNO3}$	$\text{KR02H02}*0.520$	Rickard and Pascoe (2009)
G4328	TrGNC	$\text{PRONO3BO2} + \text{NO} \rightarrow \text{NOA} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)
G4329	TrGNC	$\text{PRONO3BO2} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NOA} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02NO3	Rickard and Pascoe (2009)
G4330a	TrGNC	$\text{PR2O2HNO3} + \text{OH} \rightarrow \text{PRONO3BO2}$	$1.90\text{E}-12*\text{EXP}(190./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4330b	TrGNC	$\text{PR2O2HNO3} + \text{OH} \rightarrow \text{NOA} + \text{OH}$	$3.47\text{E}-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4331	TrGNC	$\text{MGLYOX} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{CO} + \text{HNO}_3$	$\text{KN03AL}*2.4$	Rickard and Pascoe (2009)
G4332	TrGNC	$\text{NOA} + \text{OH} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{NO}_2$	$1.30\text{E}-13$	Rickard and Pascoe (2009)
G4333	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{COCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO}$	$1.44\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4334	TrGNC	$\text{HOCH}_2\text{COCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{HNO}_3$	$\text{KN03AL}*2.4$	Rickard and Pascoe (2009)
G4335	TrGC	$\text{HOCH}_2\text{COCO2H} + \text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	$2.89\text{E}-12$	Rickard and Pascoe (2009)
G4400	TrGC	$\text{nC}_4\text{H}_{10} + \text{OH} \rightarrow \text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.81\text{E}-17*\text{temp}*\text{temp}*\text{EXP}(114./\text{temp})$	Atkinson (2003)*
G4401	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightarrow 0.254 \text{ CO}_2 + 0.5552 \text{ MEK} + 0.5552 \text{ HO}_2 + 0.3178 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0.4448 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$2.5\text{E}-13*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)*
G4402	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{LC}_4\text{H}_9\text{OOH}$	$\text{KR02H02}*0.625$	Rickard and Pascoe (2009)
G4403	TrGNC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.9172 \text{ NO}_2 + 0.233 \text{ CO}_2 + 0.5092 \text{ MEK} + 0.5092 \text{ HO}_2 + 0.2915 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0.408 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.0828 \text{ LC}_4\text{H}_9\text{NO}_3$	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)*
G4404	TrGC	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow 0.2285796 \text{ LC}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 0.7117253 \text{ MEK} + 0.1193902 \text{ CO}_2 + 0.0596951 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.7714204 \text{ OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.636\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)*

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4405	TrGC	MVK + O ₃ → 0.28 CH ₃ C(O)OO + 0.56 CO + 0.225 LCARBON + 0.075 HCOOH + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.28 HO ₂ + 0.1 CO ₂ + 0.1 CH ₃ CHO + 0.645 HCHO + 0.36 OH + 0.545 MGLYOX	7.51E-16*EXP(-1521./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4406	TrGC	MVK + OH → LHMVKABO2	4.13E-12*EXP(452./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4413	TrGC	MEK + OH → LMEKO2 + H ₂ O	3.24E-18*temp*temp*EXP(414./temp)	Rickard and Pascoe (2009)*
G4414	TrGC	LMEKO2 + HO ₂ → LMEKOOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)
G4415	TrGNC	LMEKO2 + NO → 0.538 HCHO + 0.538 CO ₂ + 0.459 HOCH ₂ CH ₂ O ₂ + 0.079 C ₂ H ₅ O ₂ + 0.462 CH ₃ C(O)OO + 0.462 CH ₃ CHO + NO ₂	KR02NO	Rickard and Pascoe (2009)*
G4416	TrGC	LMEKOOH + OH → 0.40851 CH ₃ COCH ₂ O ₂ + 0.350196 BIACET + 0.807212 OH + 0.048506 C ₂ H ₅ O ₂ + 0.505522 CO ₂ + 0.192788 LMEKO2 + H ₂ O	3.786E-11	Rickard and Pascoe (2009)*
G4417	TrGNC	LC4H9NO3 + OH → 0.91423 MEK + 0.08577 C ₂ H ₅ O ₂ + 0.17154 CO ₂ + NO ₂ + H ₂ O	9.598E-13	Rickard and Pascoe (2009)*
G4418	TrGNC	MPAN + OH → CH ₃ COCH ₂ OH + CO + NO ₂	3.2E-11	Orlando et al. (2002)
G4419	TrGNC	MPAN → MACO3 + NO ₂	k_PAN_M	see note
G4420	TrGC	LMEKO2 → 0.538 HCHO + 0.538 CO ₂ + 0.459 HOCH ₂ CH ₂ O ₂ + 0.079 C ₂ H ₅ O ₂ + 0.462 CH ₃ C(O)OO + 0.462 CH ₃ CHO	1.483E-12*R02	Rickard and Pascoe (2009)*
G4421	TrGC	MACR + OH → .57 MACO3 + .43 MACRO2	1.86E-11*EXP(175./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4422	TrGC	MACR + O ₃ → .59 MGLYOX + .41 CH ₃ C(O)OO + .03375 HCOOH + .55625 HCHO + .82 CO + .12375 H ₂ O ₂ + .41 HO ₂ + .82 OH	1.36E-15*EXP(-2112./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4423	TrGNC	MACR + NO ₃ → MACO3 + HNO ₃	KN03AL*2.0	Rickard and Pascoe (2009)
G4424	TrGC	MACO3 → .7 CH ₃ C(O)OO + .7 HCHO + .7 CO ₂ + .3 MACO2H	1.00E-11*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4425	TrGC	MACO3 + HO ₂ → .71 MACO3H + .29 MACO2H + .29 O ₃	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4426	TrGNC	MACO3 + NO → CH ₃ C(O)OO + HCHO + NO ₂ + CO ₂	8.70E-12*EXP(290./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4427	TrGNC	MACO3 + NO ₂ → MPAN	k_CH3C03_NO2	Rickard and Pascoe (2009)
G4428	TrGNC	MACO3 + NO ₃ → CH ₃ C(O)OO + HCHO + NO ₂ + CO ₂	KR02NO3*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4429	TrGC	MACRO2 → .7 CH ₃ COCH ₂ OH + .7 HCHO + .7 HO ₂ + .3 MACROH	9.20E-14*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4430	TrGC	MACRO2 + HO ₂ → MACROOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4431	TrGNC	MACRO2 + NO \rightarrow CH ₃ COCH ₂ OH + HCHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4432	TrGNC	MACRO2 + NO ₃ \rightarrow CH ₃ COCH ₂ OH + HCHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4433	TrGC	MACROOH + OH \rightarrow MACRO2	2.82E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4434	TrGC	MACROH + OH \rightarrow CH ₃ COCH ₂ OH + HCHO + HO ₂	2.46E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4435	TrGC	MACO2H + OH \rightarrow CH ₃ C(O)OO + HCHO + CO ₂	1.51E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4436	TrGC	MACO3H + OH \rightarrow MACO3	1.87E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4437	TrGC	LHMKABO2 \rightarrow 0.06 CO2H3CHO + 0.18 HO ₂ + 0.18 HCHO + 0.18 MGLYOX + 0.42 CH ₃ C(O)OO + .42 HOCH ₂ CHO + .2 HO12CO3C4 + .14 BIACETOH	(.3*2.00E-12 + .7*8.80E-13)*R02	Rickard and Pascoe (2009)*
G4438	TrGC	LHMKABO2 + HO ₂ \rightarrow LHMKABOOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)
G4439	TrGNC	LHMKABO2 + NO \rightarrow .3 MGLYOX + .7 HOCH ₂ CHO + .7 CH ₃ C(O)OO + .3 HCHO + .3 HO ₂ + NO ₂	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4440	TrGNC	LHMKABO2 + NO ₃ \rightarrow .3 MGLYOX + .7 HOCH ₂ CHO + .7 CH ₃ C(O)OO + .3 HCHO + .3 HO ₂ + NO ₂	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)*
G4441	TrGC	LHMKABOOH + OH \rightarrow .3 CO2H3CHO + .7 BIACETOH + OH	4.496E-11	Rickard and Pascoe (2009)*
G4442	TrGC	MVKOH + OH \rightarrow LMVKOHABO2	4.60E-12*EXP(452./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4443	TrGC	MVKOH + O ₃ \rightarrow 0.56 CO + 0.545 HOCH2COCHO + 0.075 HOCH2COCO2H + 0.075 HCOOH + 0.09 H ₂ O ₂ + 0.28 HOCH ₂ CO ₃ + 0.28 HO ₂ + 0.2 CO ₂ + 0.545 HCHO + 0.36 OH + 0.1 HOCH ₂ CHO	7.51E-16*EXP(-1521./temp)	Rickard and Pascoe (2009)
G4444	TrGC	LMVKOHABO2 \rightarrow .7 HOCH ₂ CHO + .7 HOCH ₂ CO ₃ + .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO ₂	(0.3*2.00E-12+0.7*8.80E-13)*R02	Rickard and Pascoe (2009)*
G4445	TrGC	LMVKOHABO2 + HO ₂ \rightarrow LMVKOHABOOH	KR02H02*0.625	Rickard and Pascoe (2009)
G4446	TrGNC	LMVKOHABO2 + NO \rightarrow .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO ₂ + .7 HOCH ₂ CHO + .7 HOCH ₂ CO ₃ + NO ₂	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)*
G4447	TrGNC	LMVKOHABO2 + NO ₃ \rightarrow .3 HOCH2COCHO + .3 HCHO + .3 HO ₂ + .7 HOCH ₂ CHO + .7 HOCH ₂ CO ₃ + NO ₂	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)*
G4448	TrGC	LMVKOHABOOH + OH \rightarrow .7 HO12CO3C4 + .3 CO2H3CHO + OH	5.98E-11	Rickard and Pascoe (2009)*
G4449	TrGC	CO2H3CHO + OH \rightarrow CO2H3CO3	2.45E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4450	TrGNC	CO2H3CHO + NO ₃ \rightarrow CO2H3CO3 + HNO ₃	KN03AL*4.0	Rickard and Pascoe (2009)
G4451	TrGC	CO2H3CO3 \rightarrow MGLYOX + HO ₂ + CO ₂	1.00E-11*R02	Rickard and Pascoe (2009)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4452	TrGC	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3\text{H}$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4453	TrGNC	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	KAPN0	Rickard and Pascoe (2009)
G4454	TrGNC	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	KR02N03*1.60	Rickard and Pascoe (2009)
G4455	TrGC	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3$	7.34E-12	Rickard and Pascoe (2009)
G4456	TrGC	$\text{HO}_2\text{CO}_3\text{C}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{BIACETOH} + \text{HO}_2$	1.88E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4500	TrGC	$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{O}_3 \rightarrow .051 \text{ CH}_3\text{O}_2 + .1575 \text{ CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + .054 \text{ LHMVKABO}_2 + .522 \text{ CO} + .06875 \text{ HCOOH} + .11 \text{ H}_2\text{O}_2 + .32475 \text{ MACR} + .1275 \text{ C}_3\text{H}_6 + .2625 \text{ HO}_2 + .255 \text{ CO}_2 + .74975 \text{ HCHO} + .04125 \text{ MACO}_2\text{H} + .27 \text{ OH} + .244 \text{ MVK}$	$7.86\text{E}-15 * \text{EXP}(-1913./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4501	TrGC	$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow .25 \text{ LISOPACO}_2 + .491 \text{ ISOPBO}_2 + .259 \text{ ISOPDO}_2$	$2.54\text{E}-11 * \text{EXP}(410./\text{temp})$	Atkinson (1997)
G4509	TrGNC	$\text{C}_5\text{H}_8 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NISOPO}_2$	$3.03\text{E}-12 * \text{EXP}(-446./\text{temp})$	Rickard and Pascoe (2009)
G4510	TrGC	$\text{LISOPACO}_2 \rightarrow .9 \text{ LHC}_4\text{ACCHO} + .8 \text{ HO}_2 + .1 \text{ ISOPAOH}$	$2.4\text{E}-12 * \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4511	TrGC	$\text{LISOPACO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{LISOPACOOH}$	$0.706 * \text{KR02H02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4512	TrGNC	$\text{LISOPACO}_2 + \text{NO} \rightarrow .892 \text{ LHC}_4\text{ACCHO} + .892 \text{ HO}_2 + .892 \text{ NO}_2 + .108 \text{ LISOPACNO}_3$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4513	TrGNC	$\text{LISOPACO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{LHC}_4\text{ACCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4514	TrGC	$\text{LISOPACOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{LHC}_4\text{ACCHO} + \text{OH}$	$1.07\text{E}-10$	Rickard and Pascoe (2009)
G4515	TrGC	$\text{ISOPAOH} + \text{OH} \rightarrow \text{LHC}_4\text{ACCHO} + \text{HO}_2$	$9.30\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4516	TrGNC	$\text{LISOPACNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{LHC}_4\text{ACCHO} + \text{NO}_2$	$8.91\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4517	TrGC	$\text{ISOPBO}_2 \rightarrow .6 \text{ MVK} + .2 \text{ MVKOH} + .6 \text{ HCHO} + .6 \text{ HO}_2 + .2 \text{ CH}_3\text{O}_2 + .2 \text{ ISOPBOH}$	$8.\text{E}-13 * \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4518	TrGC	$\text{ISOPBO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ISOPBOOH}$	$0.706 * \text{KR02H02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4519	TrGNC	$\text{ISOPBO}_2 + \text{NO} \rightarrow .696 \text{ MVK} + .232 \text{ MVKOH} + .696 \text{ HCHO} + .696 \text{ HO}_2 + .232 \text{ CH}_3\text{O}_2 + .928 \text{ NO}_2 + .072 \text{ ISOPBNO}_3$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4520	TrGNC	$\text{ISOPBO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow .75 \text{ MVK} + .25 \text{ MVKOH} + .75 \text{ HCHO} + .75 \text{ HO}_2 + .25 \text{ CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4521	TrGC	$\text{ISOPBOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{ISOPBO}_2$	$4.2\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4522	TrGC	$\text{ISOPBOH} + \text{OH} \rightarrow .75 \text{ MVK} + .25 \text{ MVKOH} + .75 \text{ HCHO} + .75 \text{ HO}_2 + .25 \text{ CH}_3\text{O}_2$	$3.85\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4523	TrGNC	$\text{ISOPBNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{MVK} + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	$3.55\text{E}-11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4524	TrGC	$\text{ISOPDO}_2 \rightarrow .8 \text{ MACR} + .8 \text{ HCHO} + .8 \text{ HO}_2 + .1 \text{ HCOC}_5 + .1 \text{ ISOPDOH}$	$2.9\text{E}-12 * \text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4525	TrGC	$\text{ISOPDO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ISOPDOOH}$	$0.706 * \text{KR02H02}$	Rickard and Pascoe (2009)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4526	TrGNC	ISOPDO2 + NO \rightarrow .855 MACR + .855 HCHO + .855 HO ₂ + .855 NO ₂ + .145 ISOPDNO3	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4527	TrGNC	ISOPDO2 + NO ₃ \rightarrow MACR + HCHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4528	TrGC	ISOPDOOH + OH \rightarrow HCOC5 + OH	1.07E-10	Rickard and Pascoe (2009)
G4529	TrGC	ISOPDOH + OH \rightarrow HCOC5 + HO ₂	7.38E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4530	TrGNC	ISOPDNO3 + OH \rightarrow HCOC5 + NO ₂	6.1E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4531	TrGNC	NISOP02 \rightarrow .8 NC4CHO + .6 HO ₂ + .2 LISOPACNO3	1.3E-12*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4532	TrGNC	NISOP02 + HO ₂ \rightarrow NISOP0OH	.706*KR02H02	Rickard and Pascoe (2009)
G4533	TrGNC	NISOP02 + NO \rightarrow NC4CHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4534	TrGNC	NISOP02 + NO ₃ \rightarrow NC4CHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4535	TrGNC	NISOP0OH + OH \rightarrow NC4CHO + OH	1.03E-10	Rickard and Pascoe (2009)
G4536	TrGNC	NC4CHO + OH \rightarrow LNISO3	4.16E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4537	TrGNC	NC4CHO + O ₃ \rightarrow .445 NO ₂ + .89 CO + .075625 H ₂ O ₂ + .034375 HCOCO ₂ H + .555 NOA + .445 HO ₂ + .520625 GLYOX + .89 OH + .445 MGLYOX	2.40E-17	Rickard and Pascoe (2009)
G4538	TrGNC	NC4CHO + NO ₃ \rightarrow LNISO3 + HNO ₃	KN03AL*4.25	Rickard and Pascoe (2009)
G4539	TrGNC	LNISO3 + HO ₂ \rightarrow LNISOOH	.5*.706*KR02H02 + .5*KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4540	TrGNC	LNISO3 + NO \rightarrow NOA + .5 GLYOX + .5 CO + HO ₂ + NO ₂ + .5 CO ₂	.5*KAPNO +.5*KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4541	TrGNC	LNISO3 + NO ₃ \rightarrow NOA + .5 GLYOX + .5 CO + HO ₂ + NO ₂ + .5 CO ₂	1.3*KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4542	TrGNC	LNISOOH + OH \rightarrow LNISO3	2.65E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4543	TrGC	LHC4ACCHO + OH \rightarrow .52 LC578O2 + .48 LHC4ACCO3	4.52E-11	Rickard and Pascoe (2009)
G4544	TrGC	LHC4ACCHO + O ₃ \rightarrow .2225 CH ₃ C(O)OO + .89 CO + .0171875 HOCH ₂ CO ₂ H + .075625 H ₂ O ₂ + .0171875 HCOCO ₂ H + .2775 CH ₃ COCH ₂ OH + .6675 HO ₂ + .2603125 GLYOX + .2225 HCHO + .89 OH + .2603125 HOCH ₂ CHO + .5 MGLYOX	2.40E-17	Rickard and Pascoe (2009)
G4545	TrGNC	LHC4ACCHO + NO ₃ \rightarrow LHC4ACCO3 + HNO ₃	KN03AL*4.25	Rickard and Pascoe (2009)
G4546	TrGC	LC578O2 \rightarrow .5 CH ₃ COCH ₂ OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH ₂ CHO + HO ₂	9.20E-14*R02	Rickard and Pascoe (2009)
G4547	TrGC	LC578O2 + HO ₂ \rightarrow LC578OOH	KR02H02*0.706	Rickard and Pascoe (2009)
G4548	TrGNC	LC578O2 + NO \rightarrow .5 CH ₃ COCH ₂ OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH ₂ CHO + HO ₂ + NO ₂	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G4549	TrGNC	$\text{LC578O2} + \text{NO}_3 \rightarrow .5 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .5 \text{MGLYOX} + .5 \text{GLYOX} + .5 \text{HOCH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4550	TrGC	$\text{LC578OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{LC578O2}$	$3.16\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4551	TrGC	$\text{LHC4ACCO3} \rightarrow .3 \text{LHC4ACCO2H} + .35 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .35 \text{HOCH}_2\text{CHO} + .35 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .35 \text{CO} + .35 \text{HO}_2 + .7 \text{CO}_2$	$1.00\text{E-}11*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4552	TrGC	$\text{LHC4ACCO3} + \text{HO}_2 \rightarrow .71 \text{LHC4ACCO3H} + .29 \text{LHC4ACCO2H} + .29 \text{O}_3$	KAPH02	Rickard and Pascoe (2009)
G4553	TrGNC	$\text{LHC4ACCO3} + \text{NO} \rightarrow .5 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .5 \text{HOCH}_2\text{CHO} + .5 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .5 \text{CO} + .5 \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	KAPNO	Rickard and Pascoe (2009)
G4554	TrGNC	$\text{LHC4ACCO3} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{LC5PAN1719}$	k_CH3C03_N02	Rickard and Pascoe (2009)
G4555	TrGNC	$\text{LHC4ACCO3} + \text{NO}_3 \rightarrow .5 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .5 \text{HOCH}_2\text{CHO} + .5 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .5 \text{CO} + .5 \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$1.6*\text{KR02N03}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4556	TrGC	$\text{LHC4ACCO2H} + \text{OH} \rightarrow .5 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .5 \text{HOCH}_2\text{CHO} + .5 \text{CH}_3\text{C(O)OO} + .5 \text{CO} + .5 \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$2.52\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4557	TrGC	$\text{LHC4ACCO3H} + \text{OH} \rightarrow \text{LHC4ACCO3}$	$2.88\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4558	TrGNC	$\text{LC5PAN1719} \rightarrow \text{LHC4ACCO3} + \text{NO}_2$	k_PAN_M	Rickard and Pascoe (2009)
G4559	TrGNC	$\text{LC5PAN1719} + \text{OH} \rightarrow .5 \text{MACROH} + .5 \text{HO12CO3C4} + \text{CO} + \text{NO}_2$	$2.52\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4560	TrGC	$\text{HCOC5} + \text{OH} \rightarrow \text{C59O2}$	$3.81\text{E-}11$	Rickard and Pascoe (2009)
G4561	TrGC	$\text{C59O2} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CO}_3$	$9.20\text{E-}14*\text{R02}$	Rickard and Pascoe (2009)
G4562	TrGC	$\text{C59O2} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C59OOH}$	$\text{KR02H02}*0.706$	Rickard and Pascoe (2009)
G4563	TrGNC	$\text{C59O2} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	KR02N0	Rickard and Pascoe (2009)
G4564	TrGNC	$\text{C59O2} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{NO}_2$	KR02N03	Rickard and Pascoe (2009)
G4565	TrGC	$\text{C59OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C59O2}$	$9.7\text{E-}12$	Rickard and Pascoe (2009)
G6100	StTrGCl	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2.8\text{E-}11*\text{EXP}(-250./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6102a	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1.0\text{E-}12*\text{EXP}(-1590./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6102b	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{O}_2$	$3.0\text{E-}11*\text{EXP}(-2450./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6102c	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl} + \text{OClO}$	$3.5\text{E-}13*\text{EXP}(-1370./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6102d	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2$	k_ClO_ClO	Atkinson et al. (2007)
G6103	StTrGCl	$\text{Cl}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}$	$\text{k_ClO_ClO}/(9.3\text{E-}28*\text{EXP}(8835./\text{temp}))$	Atkinson et al. (2007), Sander et al. (2006)*
G6202	StTrGCl	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	$1.1\text{E-}11*\text{EXP}(-980./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G6204	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$	$2.2\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(340./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6205	StTrGCl	$\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$1.7\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-230./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6300	StTrGNCl	$\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$	$6.2\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(295./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6301	StTrGNCl	$\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClNO}_3$	$k_{3\text{rd_iupac}}(\text{temp}, \text{cair}, 1.6\text{E-}31, 3.4, 7.\text{E-}11, 0., 0.4)$	Atkinson et al. (2007)
G6302	TrGCl	$\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$	$6.918\text{E-}7 \cdot \exp(-10909./\text{temp}) \cdot \text{cair}$	Anderson and Fahey (1990)
G6304	StTrGNCl	$\text{ClNO}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_3$	$6.2\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(145./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G6400	StTrGCl	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$6.6\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-1240./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G6401	StTrGCl	$\text{Cl} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HCl} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$8.1\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-34./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G6402	StTrGCl	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HCl} + \text{OH}$	$5.9\text{E-}11$	Atkinson et al. (2006)*
G6403	StTrGCl	$\text{ClO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl} + \text{HCHO}$	$3.3\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-115./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G6408	StTrGCCl	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}$	$1.64\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-1520./\text{temp})$	Sander et al. (2006)
G6409	TrGCCl	$\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$	$k_{3\text{rd_iupac}}(\text{temp}, \text{cair}, 1.85\text{E-}29, 3.3, 6.0\text{E-}10, 0.0, 0.4)$	Atkinson et al. (2006)*
G6410	TrGCCl	$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\text{C(O)OO}$	$8.0\text{e-}11$	Atkinson et al. (2006)
G6411	TrGCCl	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HCl}$	$k_{3\text{rd_iupac}}(\text{temp}, \text{cair}, 6.1\text{e-}30, 3.0, 2.0\text{e-}10, 0., 0.6)$	Atkinson et al. (2006)
G6412	TrGCCl	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HCl}$	$8.3\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-100./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G7100	StTrGBr	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.7\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-800./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7102a	StTrGBr	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2 \text{Br} + \text{O}_2$	$2.7\text{E-}12$	Atkinson et al. (2007)
G7102b	StTrGBr	$\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$	$2.9\text{E-}14 \cdot \text{EXP}(840./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7200	StTrGBr	$\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$7.7\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-450./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7201	StTrGBr	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$4.5\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(500./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7202	StTrGBr	$\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$6.7\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(155./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7204	StTrGBr	$\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}$	$2.0\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(240./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7300	TrGBr	$\text{Br} + \text{BrNO}_3 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{NO}_3$	$4.9\text{E-}11$	Orlando and Tyndall (1996)
G7301	StTrGNBr	$\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$8.7\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(260./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7302	StTrGNBr	$\text{BrO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BrNO}_3$	$k_{\text{BrO_NO}_2}$	Atkinson et al. (2007)*
G7303	TrGBr	$\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$	$k_{\text{BrO_NO}_2}/(5.44\text{E-}9 \cdot \exp(14192./\text{temp}) \cdot 1.\text{E6} \cdot \text{R_gas} \cdot \text{temp}/(\text{atm}2\text{Pa} \cdot \text{N_A}))$	Orlando and Tyndall (1996), Atkinson et al. (2007)*
G7400	StTrGBr	$\text{Br} + \text{HCHO} \rightarrow \text{HBr} + \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.7\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-580./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G7401	TrGBr	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HBr}$	$2.6\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-1600./\text{temp})$	Kondo and Benson (1984)
G7402a	TrGBr	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{HCHO}$	$\text{G7402a_yield} \cdot 5.7\text{E-}12$	Aranda et al. (1997)
G7402b	TrGBr	$\text{BrO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{Br} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$(1.-\text{G7402a_yield}) \cdot 5.7\text{E-}12$	Aranda et al. (1997)
G7403	StTrGBr	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	$2.35\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-1300./\text{temp})$	Sander et al. (2006)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G7404	TrGCBBr	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$	$2.8\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(224./\text{temp}) / (1. + 1.13\text{E}24 \cdot \text{EXP}(-3200./\text{temp}) / \text{C}(\text{ind_02}))$	Atkinson et al. (2006)*
G7405	TrGCBBr	$\text{Br} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}$	$1.8\text{e-}11 \cdot \text{EXP}(-460./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G7406	TrGCBBr	$\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HBr}$	$6.35\text{e-}15 \cdot \text{EXP}(440./\text{temp})$	Atkinson et al. (2006)
G7407	TrGBr	$\text{CHBr}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ Br}$	$1.35\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-600./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G7408	TrGBr	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Br}$	$2.0\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-840./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G7600	TrGClBr	$\text{Br} + \text{BrCl} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cl}$	$3.32\text{E-}15$	Manion et al. (2010)
G7601	TrGClBr	$\text{Br} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BrCl} + \text{Cl}$	$1.10\text{E-}15$	Dolson and Leone (1987)
G7602	TrGClBr	$\text{Br}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{BrCl} + \text{Br}$	$2.3\text{E-}10 \cdot \text{EXP}(135./\text{temp})$	Bedjanian et al. (1998)
G7603a	StTrGClBr	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	$1.6\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(430./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7603b	StTrGClBr	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2$	$2.9\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(220./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7603c	StTrGClBr	$\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	$5.8\text{E-}13 \cdot \text{EXP}(170./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G7604	TrGClBr	$\text{BrCl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}_2$	$1.45\text{E-}11$	Clyne and Cruse (1972)
G7605	TrGClBr	$\text{CHCl}_2\text{Br} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	$2.0\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-840./\text{temp})$	see note
G7606	TrGClBr	$\text{CHClBr}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Br}$	$2.0\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-840./\text{temp})$	see note
G7607	TrGClBr	$\text{CH}_2\text{ClBr} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}$	$2.4\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(-920./\text{temp})$	Sander et al. (2006)*
G8100	TrGI	$\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$	$2.1\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-830./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8102	TrGI	$\text{OIO} + \text{OIO} \rightarrow \text{I}_{\text{part}}$	$5.\text{E-}11$	von Glasow et al. (2002)*
G8103	TrGI	$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow .38 \text{ OIO} + 1.62 \text{ I} + .62 \text{ O}_2$	$5.4\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(180./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)*
G8200	TrGI	$\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{O}_2$	$1.5\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(-1090./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8201	TrGI	$\text{IO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$	$1.4\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(540./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8202	TrGI	$\text{HI} + \text{OH} \rightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	$1.6\text{E-}11 \cdot \text{EXP}(440./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8203	TrGI	$\text{OIO} + \text{OH} \rightarrow \text{HIO}_3$	$2.2\text{E-}10 \cdot \text{EXP}(243./\text{temp})$	Plane et al. (2006)
G8204	TrGI	$\text{I}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOI} + \text{I}$	$2.1\text{E-}10$	Atkinson et al. (2007)
G8300	TrGI	$\text{I} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{INO}_2$	$k_{\text{I_NO2}}$	Atkinson et al. (2007)*
G8301	TrGI	$\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$	$1.\text{E-}10$	Dillon et al. (2008)
G8302	TrGI	$\text{IO} + \text{NO} \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$	$7.15\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(300./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8303	TrGI	$\text{IO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{INO}_3$	$k_{\text{3rd_iupac}}(\text{temp}, \text{cair}, 7.7\text{E-}31, 5., 1.6\text{E-}11, 0., 0.4)$	Atkinson et al. (2007)
G8304	TrGI	$\text{OIO} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{IO}$	$1.1\text{E-}12 \cdot \text{EXP}(542./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8305	TrGI	$\text{INO}_2 \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$	$k_{\text{I_NO2}} / (3.7\text{E-}7 \cdot \exp(9568./\text{temp}) * 1.\text{E}6 * R_{\text{gas}} * \text{temp} / (\text{atm}2\text{Pa} * N_{\text{A}}))$	van den Bergh and Troe (1976), Atkinson et al. (2007)*
G8306	TrGI	$\text{INO}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$	0.	see note
G8307	TrGI	$\text{I}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{I} + \text{INO}_3$	$1.5\text{E-}12$	Atkinson et al. (2007)
G8308	TrGI	$\text{IO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OIO} + \text{NO}_2$	$9.\text{E-}12$	Dillon et al. (2008)

Table 1: Gas phase reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
G8400	TrGI	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{I}$	$1.22\text{E}-12$	Carl and Crowley (2001)
G8401	TrGI	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{IO} \rightarrow .4 \text{ I} + .6 \text{ OIO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$2.\text{E}-12$	Dillon et al. (2006b), Bale et al. (2005)*
G8402	TrGI	$\text{CH}_3\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HCHO} + \text{IO}$	$3.4\text{E}-17$	Wayne et al. (1991)*
G8600	TrGClI	$\text{IO} + \text{ClO} \rightarrow .2 \text{ ICl} + .25 \text{ Cl} + .55 \text{ OClO} + .8 \text{ I} + .45 \text{ O}_2$	$4.7\text{E}-12*\text{EXP}(280./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)
G8700	TrGBrI	$\text{I} + \text{BrO} \rightarrow \text{IO} + \text{Br}$	$1.2\text{E}-11$	Sander et al. (2006)
G8701	TrGBrI	$\text{IO} + \text{BrO} \rightarrow \text{Br} + .8 \text{ OIO} + .2 \text{ I} + .2 \text{ O}_2$	$1.5\text{E}-11*\text{EXP}(510./\text{temp})$	Atkinson et al. (2007)*
G9200	StTrGS	$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}_2$	$\text{k_3rd}(\text{temp}, \text{cair}, 3.3\text{E}-31, 4.3, 1.6\text{E}-12, 0., 0.6)$	Sander et al. (2006)
G9400a	TrGS	$\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCHO}$	$1.13\text{E}-11*\text{EXP}(-253./\text{temp})$	Atkinson et al. (2004)*
G9400b	TrGS	$\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{DMSO} + \text{HO}_2$	k_DMS_OH	Atkinson et al. (2004)*
G9401	TrGNS	$\text{DMS} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCHO}$	$1.9\text{E}-13*\text{EXP}(520./\text{temp})$	Atkinson et al. (2004)
G9402	TrGS	$\text{DMSO} + \text{OH} \rightarrow .6 \text{ SO}_2 + \text{HCHO} + .6 \text{ CH}_3\text{O}_2 + .4 \text{ HO}_2 + .4 \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$1.\text{E}-10$	Hynes and Wine (1996)
G9403	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$1.8\text{E}13*\text{EXP}(-8661./\text{temp})$	Barone et al. (1995)
G9404	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3$	$3.\text{E}-13$	Barone et al. (1995)
G9405	TrGS	$\text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$5.\text{E}-11$	Barone et al. (1995)
G9600	TrGSCl	$\text{DMS} + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{HCHO}$	$3.3\text{E}-10$	Atkinson et al. (2004)
G9700	TrGSBr	$\text{DMS} + \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{HBr} + \text{HCHO}$	$9.\text{E}-11*\text{EXP}(-2386./\text{temp})$	Jefferson et al. (1994)
G9701	TrGSBr	$\text{DMS} + \text{BrO} \rightarrow \text{DMSO} + \text{Br}$	$4.4\text{E}-13$	Ingham et al. (1999)
G9800	TrGSI	$\text{DMS} + \text{IO} \rightarrow \text{DMSO} + \text{I}$	$3.2\text{E}-13*\text{EXP}(-925./\text{temp})$	Dillon et al. (2006a)

*Notes:

Rate coefficients for three-body reactions are defined via the function `k_3rd(T, M, k0300, n, kinf300, m, fc)`. In the code, the temperature T is called `temp` and the concentration of “air molecules” M is called `cair`. Using the auxiliary variables $k_0(T)$, $k_{\text{inf}}(T)$, and k_{ratio} , `k_3rd` is defined as:

$$k_0(T) = k_0^{300} \times \left(\frac{300\text{K}}{T} \right)^n \quad (1)$$

$$k_{\text{inf}}(T) = k_{\text{inf}}^{300} \times \left(\frac{300\text{K}}{T} \right)^m \quad (2)$$

$$k_{\text{ratio}} = \frac{k_0(T)M}{k_{\text{inf}}(T)} \quad (3)$$

$$\text{k_3rd} = \frac{k_0(T)M}{1 + k_{\text{ratio}}} \times f_c \left(\frac{1}{1 + (\log_{10}(k_{\text{ratio}}))^2} \right) \quad (4)$$

A similar function, called `k_3rd_iupac` here, is used by Atkinson et al. (2005) for three-body reactions. It has the same function parameters as `k_3rd` and it is defined as:

$$k_0(T) = k_0^{300} \times \left(\frac{300\text{K}}{T} \right)^n \quad (5)$$

$$k_{\text{inf}}(T) = k_{\text{inf}}^{300} \times \left(\frac{300\text{K}}{T} \right)^m \quad (6)$$

$$k_{\text{ratio}} = \frac{k_0(T)M}{k_{\text{inf}}(T)} \quad (7)$$

$$N = 0.75 - 1.27 \times \log_{10}(f_c) \quad (8)$$

$$\text{k_3rd_iupac} = \frac{k_0(T)M}{1 + k_{\text{ratio}}} \times f_c \left(\frac{1}{1 + (\log_{10}(k_{\text{ratio}})/N)^2} \right) \quad (9)$$

G2110: The rate coefficient is: `k_HO2_HO2 = (1.5E-12*EXP(19./temp)+1.7E-33*EXP(1000./temp)*cair)* (1.+1.4E-21*EXP(2200./temp)*C(ind_`

H2O)). The value for the first (pressure-independent) part is from Christensen et al. (2002), the water term from Kircher and Sander (1984).

G3109: The rate coefficient is: `k_NO3_NO2 = k_3rd(temp,cair,2.E-30,4.4,1.4E-12,0.7,0.6)`.

G3110: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G3203: The rate coefficient is: `k_NO2_HO2 = k_3rd(temp,cair,1.8E-31,3.2,4.7E-12,1.4,0.6)`.

G3206: The rate coefficient is: `k_HNO3_OH = 2.4E-14 * EXP(460./temp) + 1./ (1./ (6.5E-34 * EXP(1335./temp)*cair) + 1./ (2.7E-17 * EXP(2199./temp)))`

G3207: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G4103: Sander et al. (2006) recommend a zero product yield for HCHO.

G4107: The rate coefficient is: `k_CH3OOH_OH = 3.8E-12*EXP(200./temp)`.

G4109: The same temperature dependence assumed as for CH₃CHO+NO₃.

G4201: The product distribution is from Rickard and Pascoe (2009), after substitution of the Criegee intermediate by its decomposition products.

G4206: The product C₂H₅OH, which reacts only with OH, is substituted by its degradation products ≈ 0.1 HOCH₂CH₂O₂ + 0.9 CH₃CHO + 0.9 HO₂.

G4207: The rate constant $8.01\text{E-}12$ is for the H abstraction in alpha to the -OOH group (Rickard and Pascoe, 2009) and $0.6 \times \text{k_CH3OOH_OH}$ is for the C₂H₅O₂ channel. The branching ratios are calculated from the terms of the rate coefficient at 298 K.

G4218: The rate coefficient is the same as for the CH₃O₂ channel in G4107 (CH₃OOH+OH).

G4221: The rate coefficient `isk_PAN_M = k_CH3CO3_NO2/9.E-29*EXP(-14000./temp)`, i.e. the rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G4243: Orlando et al. (1998) estimated that about 25% of the HOCH₂CH₂O in this reaction is produced with sufficient excess energy that it decomposes promptly. The decomposition products are $2 \text{ HCHO} + \text{HO}_2$.

G4300: The product NC₃H₇O₂ is substituted with its degradation products C₂H₅O₂ + CO₂ + HO₂.

G4301: The product distribution is for terminal olefin carbons from Zaveri and Peters (1999).

G4304: The value for the generic RO₂ + HO₂ reaction from Atkinson (1997) is used here.

G4306: The MCM (Rickard and Pascoe, 2009) products are $0.2 \text{ IPROPOL} + 0.2 \text{ CH}_3\text{COCH}_3 + 0.6 \text{ IC3H7O}$. IPROPOL and IC₃H₇O are substituted with their degradation products. We assume IPROPOL to be oxidized entirely to CH₃COCH₃ + HO₂ by OH. IC₃H₇O + O₂ produces the same products.

G4307: Analogous to G4207 for both rate coefficient and branching ratios.

G4400: LC₄H₉O₂ represents $0.127 \text{ NC4H9O2} + 0.873 \text{ SC4H9O2}$.

G4401: NC₄H₉O and SC₄H₉O are substituted with $2 \text{ CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ and $0.636 \text{ MEK} + \text{HO}_2$ and $0.364 \text{ CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, respectively. The stoichiometric coefficients on the right side are weighted averages.

G4403: The alkyl nitrate yield is the weighted average yield for the two isomers forming from NC₄H₉O₂ and SC₄H₉O₂.

G4404: The product distribution is the weighted average of the single isomer hydroperoxides. It is calculated from the rate constants of single channels and the ratio of the isomers NC₄H₉O₂ and SC₄H₉O₂. The

overall rate constant for this reaction is calculated as weighted average of the channels rate constants. The relative weight of the products from NC4H9OOH and SC4H9OOH are then 0.0887 and 0.9113. The channels producing RO₂ are given the rate coefficient 0.6*k_CH300H_OH as for G4107. For NC4H9OOH the products are 0.327 NC4H9O2 + 0.673 C3H7CHO + 0.673 OH. C3H7CHO is then substituted with 2 CO₂ + C₂H₅O₂. Hence, 0.327 NC4H9O2 + 1.346 CO₂ + 0.673 C₂H₅O₂ + 0.673 OH. For SC4H9OOH the products are 0.219 SC4H9O2 + 0.781 MEK + 0.781 OH.

G4413: LMEKO2 represents 0.459 MEKAO2 + 0.462 MEKBO2 + 0.079 MEKCO2.

G4415: Alkyl nitrate formation is neglected. The products of MEKAO and MEKCO are substituted with HCHO + CO₂ + HOCH₂CH₂O₂ and HCHO + CO₂ + C₂H₅O₂.

G4416: LMEKOOH is assumed having the composition 0.459 MEKAOOH + 0.462 MEKBOOH + 0.079 MEKCOOH. MEKAOOH + OH gives 0.89 CO2C3CHO + 0.89 OH + 0.11 MEKAO2 + H₂O. CO2C3CHO is substituted with CH₃COCH₂O₂ + CO₂ and the products become 0.89 CH₃COCH₂O₂ + 0.89 CO₂ + 0.89 OH + 0.11 MEKAO2 + H₂O. MEKBOOH + OH gives 0.758 BIACET + 0.758 OH + 0.242 MEKBO2 + H₂O. MEKCOOH + OH gives 0.614 EGLYOX + 0.614 OH + 0.386 MEKCO2 + H₂O. EGLYOX is substituted with C₂H₅O₂ + 2 CO₂ and the products become 0.614 C₂H₅O₂ + 1.228 CO₂ + 0.614 OH + 0.386 MEKCO2 + H₂O.

G4417: The rate coefficient is the combination of the ones for the two isomers weighted by the relative abundances for NC4H9NO3 and SC4H9NO3, respectively. Product distribution is calculated accordingly. NC4H9NO3 + OH gives C3H7CHO + NO₂ + H₂O with C3H7CHO being substituted with 2 CO₂ + C₂H₅O₂. After substitution is obtained 2 CO₂ + C₂H₅O₂ +

NO₂ + H₂O. SC4H9NO3 + OH gives MEK + NO₂ + H₂O For the product distribution NC4H9NO3 and SC4H9NO3 account for 0.08577 and 0.91423, respectively.

G4419: The same value as for PAN is assumed.

G4420: Products are as in G4415. Only the main channels for each isomer are considered. Rate constant is the weighted average for the isomers.

G4437: LHMVKABO2 is a lumped species of virtual composition 0.3 HMKVKA02 + 0.7 HMKVKB02. The products are the weighted average for the permutation reactions of each single RO2 in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

G4439: products are the weighted average for the decomposition of 0.3 HMKVKA0 + 0.7 HMKVKB0.

G4440: as for G4439

G4441: The rate coefficient and products are 30% for HMKVKA0OH and 70% for HMKVKB0OH.

G4444: LMKVKAHABO2 is a lumped species of virtual composition 0.3 MVKOAHO2 + 0.7 MVKOHBO2. The products are the weighted average for the permutation reactions of each single RO2 in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

G4446: products are the weighted average for the decomposition of 0.3 MVKOAHO + 0.7 MVKOHBO.

G4447: as for G4446

G4448: The rate coefficient and products are 30% for MVKOAHOOH and 70% for MVKOHBOOH.

G6103: The rate coefficient is defined as backward reaction divided by equilibrium constant.

G6402: The initial products are probably HCl and CH₂OOH (Atkinson et al., 2006). It is assumed that CH₂OOH dissociates into HCHO and OH.

G6409: It is assumed that the reaction liberates all Cl atoms in the form of HCl.

G7302: The rate coefficient is: $k_{BrO_NO2} = k_{3rd}(temp, cair, 5.2E-31, 3.2, 6.9E-12, 2.9, 0.6)$.

G7303: The rate coefficient is defined as backward reaction (Atkinson et al., 2007) divided by equilibrium constant (Orlando and Tyndall, 1996).

G7404: It is assumed that the reaction liberates all Br atoms in the form of HBr.

G7407: It is assumed that the reaction liberates all Br atoms. The fate of the carbon atom is currently not considered.

G7408: It is assumed that the reaction liberates all Br atoms. The fate of the carbon atom is currently not considered.

G7605: Same value as for G7408: CH₂Br₂+OH assumed. It is assumed that the reaction liberates all Br atoms but not Cl. The fate of the carbon atom is currently not considered.

G7606: Same value as for G7408: CH₂Br₂+OH assumed. It is assumed that the reaction liberates all Br atoms but not Cl. The fate of the carbon atom is currently not considered.

G7607: It is assumed that the reaction liberates all Br atoms but not Cl. The fate of the carbon atom is currently not considered.

G8102: It is assumed that the reaction produces new particles.

G8103: The yield of 38 % OIO is from Atkinson et al. (2007). It is assumed here that the remaining 62 % produce 2 I + O₂.

G8300: The rate coefficient is: $k_{I_NO2} = k_{3rd_iupac}(temp, cair, 3.E-31, 1., 6.6E-11, 0., 0.63)$.

G8305: The rate coefficient is defined as backward reaction (Atkinson et al., 2007) divided by equilibrium constant (van den Bergh and Troe, 1976).

G8306: According to John Plane and John Crowley (pers. comm. 2007), the rate coefficient of $1.1\text{E}15*\text{EXP}(-12060./\text{temp})$ suggested by Atkinson

et al. (2007) is wrong.

G8401: The rate coefficient is from Dillon et al. (2006b), the yield of I atoms is a lower limit given on page 2170 of Bale et al. (2005).

G8402: The products are from Nakano et al. (2005).

G8701: 80% Br + OIO production is from Atkinson et al. (2007). The remaining channels are assumed to produce Br + I + O₂.

G9400: Addition path. The rate coefficient is: $k_{\text{DMS_OH}} = 1.0\text{E-}39*\text{EXP}(5820./\text{temp})*C(\text{ind_02}) / (1.+5.0\text{E-}30*\text{EXP}(6280./\text{temp})*C(\text{ind_02}))$.

Table 2: Photolysis reactions

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J1000	StTrGJ	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	jx(ip_02)	see note
J1001a	StTrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D)$	jx(ip_01D)	see note
J1001b	StTrGJ	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P)$	jx(ip_03P)	see note
J2101	StTrGJ	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH$	jx(ip_H2O2)	see note
J3101	StTrGNJ	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	jx(ip_N02)	see note
J3103a	StTrGNJ	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	jx(ip_N020)	see note
J3103b	StTrGNJ	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO$	jx(ip_N002)	see note
J3104a	StTrGNJ	$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	jx(ip_N205)	see note
J3200	TrGJ	$HONO + h\nu \rightarrow NO + OH$	jx(ip_HON0)	see note
J3201	StTrGNJ	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	jx(ip_HN03)	see note
J3202	StTrGNJ	$HNO_4 + h\nu \rightarrow .667 NO_2 + .667 HO_2 + .333 NO_3 + .333 OH$	jx(ip_HN04)	see note
J4100	StTrGJ	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow HCHO + OH + HO_2$	jx(ip_CH300H)	see note
J4101a	StTrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	jx(ip_COH2)	see note
J4101b	StTrGJ	$HCHO + h\nu \rightarrow H + CO + HO_2$	jx(ip_CHOH)	see note
J4200	TrGCJ	$C_2H_5OOH + h\nu \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	von Kuhlmann (2001)*
J4201	TrGCJ	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO$	jx(ip_CH3CHO)	see note
J4202	TrGCJ	$CH_3C(O)OOH + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + OH + CO_2$	jx(ip_CH3C03H)	see note
J4204	TrGNCJ	$PAN + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + NO_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4205	TrGCJ	$HOCH_2CHO + h\nu \rightarrow HO_2 + HCHO + HO_2 + CO$	jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4206	TrGCJ	$HOCH_2CO_3H + h\nu \rightarrow HCHO + HO_2 + OH + CO_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4207	TrGCJ	$PHAN + h\nu \rightarrow HOCH_2CO_3 + NO_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4208	TrGCJ	$GLYOX + h\nu \rightarrow 2 CO + 2 HO_2$	jx(ip_GLYOX)	see note
J4209	TrGNCJ	$HCOCO_2H + h\nu \rightarrow 2 HO_2 + CO + CO_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4210	TrGNCJ	$HCOCO_3H + h\nu \rightarrow HO_2 + CO + OH + CO_2$	(jx(ip_CH300H)+jx(ip_HOCH2CHO))	Rickard and Pascoe (2009)*
J4211	TrGCJ	$HYETHO2H + h\nu \rightarrow HOCH_2CH_2O + OH$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4212	TrGCJ	$ETHOHNO_3 + h\nu \rightarrow HO_2 + 2 HCHO + NO_2$	J_IC3H7N03	see note
J4300	TrGCJ	$iC_3H_7OOH + h\nu \rightarrow CH_3COCH_3 + HO_2 + OH$	jx(ip_CH300H)	von Kuhlmann (2001)*
J4301	TrGCJ	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + CH_3O_2$	jx(ip_CH3COCH3)	see note
J4302	TrGCJ	$CH_3COCH_2OH + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + HCHO + HO_2$	J_ACETOL	see note
J4303	TrGCJ	$MGLYOX + h\nu \rightarrow CH_3C(O)OO + CO + HO_2$	jx(ip_MGLYOX)	see note

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4304	TrGCJ	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2\text{H} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HCHO} + \text{OH}$	$\text{jx(ip_CH300H)+J_ACETOL}$	Rickard and Pascoe (2009)*
J4306	TrGNCJ	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	J_IC3H7N03	von Kuhlmann et al. (2003)*
J4307	TrGCJ	$\text{NOA} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HCHO} + \text{NO}_2$	J_IC3H7N03+jx(ip_CH3C0CH3)	see note
J4308	TrGCJ	$\text{HOCH}_2\text{COCO}_2\text{H} + h\nu \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4309	TrGCJ	$\text{HYPROPO}_2\text{H} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4310	TrGNCJ	$\text{PR}_2\text{O}_2\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NOA} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4311	TrGCJ	$\text{HOCH}_2\text{COCHO} + h\nu \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	jx(ip_MGLYOX)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4400	TrGCJ	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{OH} + 0.254 \text{ CO}_2 + 0.5552 \text{ MEK} + 0.5552 \text{ HO}_2 + 0.3178 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0.4448 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4401	TrGCJ	$\text{MVK} + h\nu \rightarrow .5 \text{ C}_3\text{H}_6 + .5 \text{ CH}_3\text{C(O)OO} + .5 \text{ HCHO} + \text{CO} + .5 \text{ HO}_2$	jx(ip_MVK)	see note
J4403	TrGCJ	$\text{MEK} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$0.42*\text{jx(ip_CH0H)}$	von Kuhlmann et al. (2003)*
J4404	TrGCJ	$\text{LMEKOOH} + h\nu \rightarrow 0.538 \text{ HCHO} + 0.538 \text{ CO}_2 + 0.459 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + 0.079 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.462 \text{ CH}_3\text{C(O)OO} + 0.462 \text{ CH}_3\text{CHO} + \text{OH}$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4405	TrGCJ	$\text{BIACET} + h\nu \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{C(O)OO}$	$2.15*\text{jx(ip_MGLYOX)}$	see note
J4406	TrGNCJ	$\text{LC}_4\text{H}_9\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + 0.254 \text{ CO}_2 + 0.5552 \text{ MEK} + 0.5552 \text{ HO}_2 + 0.3178 \text{ CH}_3\text{CHO} + 0.4448 \text{ C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	J_IC3H7N03	see note
J4407	TrGNCJ	$\text{MPAN} + h\nu \rightarrow \text{MACO}_3 + \text{NO}_2$	jx(ip_PAN)	see note
J4408	TrGCJ	$\text{LMVKOHABOOH} + h\nu \rightarrow .3 \text{ HOCH}_2\text{COCHO} + .3 \text{ HCHO} + .3 \text{ HO}_2 + .7 \text{ HOCH}_2\text{CHO} + .7 \text{ HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{OH}$	$\text{J_ACETOL}+\text{jx(ip_CH300H)}$	Rickard and Pascoe (2009)*
J4409	TrGCJ	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3\text{H} + h\nu \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{CO}_2$	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4410	TrGCJ	$\text{CO}_2\text{H}_3\text{CO}_3\text{H} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)OO} + \text{HO}_2 + \text{HCOCO}_3\text{H}$	J_ACETOL	Rickard and Pascoe (2009)*
J4411	TrGCJ	$\text{MACR} + h\nu \rightarrow .5 \text{ MACO}_3 + .5 \text{ CH}_3\text{C(O)OO} + .5 \text{ HCHO} + .5 \text{ CO} + \text{HO}_2$	jx(ip_MACR)	see note

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4412	TrGCJ	MACROOH + $h\nu$ → CH ₃ COCH ₂ OH + HCHO + HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4413	TrGCJ	MACROOH + $h\nu$ → CH ₃ COCH ₂ OH + CO + HO ₂ + OH	2.77*jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4414	TrGCJ	MACROH + $h\nu$ → CH ₃ COCH ₂ OH + CO + HO ₂ + HO ₂	2.77*jx(ip_HOCH2CHO)	see note
J4415	TrGCJ	MACO3H + $h\nu$ → CH ₃ C(O)OO + HCHO + OH + CO ₂	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4416	TrGCJ	LHMKABOOH + $h\nu$ → .3 MGLYOX + .7 CH ₃ C(O)OO + .7 HOCH ₂ CHO + .3 HCHO + .3 HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4417	TrGCJ	MVKOH + $h\nu$ → .5 HCHO + .5 HO ₂ + .5 HOCH ₂ CO ₃ + CO + 1.5 LCARBON	jx(ip_MVK)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4418	TrGCJ	CO2H3CHO + $h\nu$ → MGLYOX + CO + HO ₂ + HO ₂	jx(ip_HOCH2CHO)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4419	TrGCJ	HO12CO3C4 + $h\nu$ → CH ₃ C(O)OO + HOCH ₂ CHO + HO ₂	J_ACETOL	Rickard and Pascoe (2009)*
J4420	TrGCJ	BIACETOH + $h\nu$ → CH ₃ C(O)OO + HOCH ₂ CO ₃	2.15*jx(ip_MGLYOX)	see note
J4502	TrGCJ	LISOPACOOH + $h\nu$ → LHC4ACCHO + HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4503	TrGNCJ	LISOPACNO3 + $h\nu$ → LHC4ACCHO + HO ₂ + NO ₂	0.59*J_IC3H7N03	see note
J4504	TrGCJ	ISOPBOOH + $h\nu$ → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO ₂ + .25 CH ₃ O ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4505	TrGNCJ	ISOPBNO3 + $h\nu$ → .75 MVK + .25 MVKOH + .75 HCHO + .75 HO ₂ + .25 CH ₃ O ₂ + NO ₂	2.84*J_IC3H7N03	see note
J4506	TrGCJ	ISOPDOOH + $h\nu$ → MACR + HCHO + HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4507	TrGNCJ	ISOPDNO3 + $h\nu$ → MACR + HCHO + HO ₂ + NO ₂	J_IC3H7N03	see note
J4508	TrGNCJ	NISOPOOH + $h\nu$ → NC4CHO + HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4509	TrGNCJ	NC4CHO + $h\nu$ → NOA + 2 CO + 2 HO ₂	jx(ip_MACR)	see note
J4510	TrGNCJ	LNISOOH + $h\nu$ → NOA + OH + .5 GLYOX + .5 CO + HO ₂ + .5 CO ₂	jx(ip_CH300H)	Taraborrelli et al. (2009)*
J4511	TrGCJ	LHC4ACCHO + $h\nu$ → .5 LHC4ACCO3 + .25 CH ₃ COCH ₂ OH + .25 HOCH ₂ CHO + .25 CH ₃ C(O)OO + .75 CO + 1.25 HO ₂	jx(ip_MACR)	Rickard and Pascoe (2009)*
J4512	TrGCJ	LC578OOH + $h\nu$ → .5 CH ₃ COCH ₂ OH + .5 MGLYOX + .5 GLYOX + .5 HOCH ₂ CHO + HO ₂ + OH	jx(ip_CH300H)	Taraborrelli et al. (2009)*

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J4513	TrGCJ	$\text{LHC4ACCO}_3\text{H} + h\nu \rightarrow .5 \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + .5 \text{HOCH}_2\text{CHO} + .5 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + .5 \text{CO} + .5 \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{CO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_CH300H})$	Rickard and Pascoe (2009)*
J4514	TrGNCJ	$\text{LC5PAN1719} + h\nu \rightarrow .5 \text{MACROH} + .5 \text{HO12CO3C4} + \text{CO} + \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_PAN})$	see note
J4515	TrGCJ	$\text{HCOC5} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{HCHO} + \text{HOCH}_2\text{CO}_3$	$0.5 * \text{jx}(\text{ip_MVK})$	see note
J4516	TrGCJ	$\text{C59OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{HOCH}_2\text{CO}_3 + \text{OH}$	$\text{J_ACETOL} + \text{jx}(\text{ip_CH300H})$	Rickard and Pascoe (2009)*
J6000	StTrGClJ	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_Cl2})$	see note
J6100	StTrGClJ	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}$	$1.4 * \text{jx}(\text{ip_Cl202})$	see note
J6101	StTrGClJ	$\text{OClO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}(^3\text{P})$	$\text{jx}(\text{ip_OC10})$	see note
J6201	StTrGClJ	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_HOC1})$	see note
J6300	TrGNClJ	$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_ClNO2})$	see note
J6301a	StTrGNClJ	$\text{ClNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	$\text{jx}(\text{ip_ClNO3})$	see note
J6301b	StTrGNClJ	$\text{ClNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_ClON02})$	see note
J7000	StTrGBrJ	$\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$	$\text{jx}(\text{ip_Br2})$	see note
J7100	StTrGBrJ	$\text{BrO} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{O}(^3\text{P})$	$\text{jx}(\text{ip_Br0})$	see note
J7200	StTrGBrJ	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$\text{jx}(\text{ip_HOBBr})$	see note
J7300	TrGNBrJ	$\text{BrNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_BrNO2})$	see note
J7301	StTrGNBrJ	$\text{BrNO}_3 + h\nu \rightarrow 0.29 \text{Br} + 0.29 \text{NO}_3 + 0.71 \text{BrO} + 0.71 \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_BrNO3})$	see note
J7401	TrGBrJ	$\text{CH}_2\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br}$	$\text{jx}(\text{ip_CH2Br2})$	see note
J7402	TrGBrJ	$\text{CHBr}_3 + h\nu \rightarrow 3 \text{Br}$	$\text{jx}(\text{ip_CHBr3})$	see note
J7600	StTrGClBrJ	$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_BrCl})$	see note
J7602	TrGClBrJ	$\text{CH}_2\text{ClBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_CH2ClBr})$	see note
J7603	TrGClBrJ	$\text{CHCl}_2\text{Br} + h\nu \rightarrow \text{Br} + 2 \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_CHCl2Br})$	see note
J7604	TrGClBrJ	$\text{CHClBr}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_CHClBr2})$	see note
J8000	TrGIJ	$\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{I}$	$\text{jx}(\text{ip_I2})$	see note
J8100	TrGIJ	$\text{IO} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{O}(^3\text{P})$	$\text{jx}(\text{ip_IO})$	see note
J8200	TrGIJ	$\text{HOI} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{OH}$	$\text{jx}(\text{ip_HOI})$	see note
J8300	TrGNIJ	$\text{INO}_2 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{NO}_2$	$\text{jx}(\text{ip_INO2})$	see note
J8301	TrGNIJ	$\text{INO}_3 + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{NO}_3$	$\text{jx}(\text{ip_INO3})$	see note
J8400	TrGIJ	$\text{CH}_2\text{I}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{I} + 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{jx}(\text{ip_CH2I2})$	see note
J8401	TrGIJ	$\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{jx}(\text{ip_CH3I})$	see note
J8402	TrGIJ	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{jx}(\text{ip_C3H7I})$	see note
J8403	TrGIClJ	$\text{CH}_2\text{ClI} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Cl} + 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{jx}(\text{ip_CH2ClI})$	see note
J8600	TrGClIJ	$\text{ICl} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Cl}$	$\text{jx}(\text{ip_ICl})$	see note

Table 2: Photolysis reactions (... continued)

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
J8700	TrGBrIJ	$\text{IBr} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{Br}$	$\text{jx}(\text{ip_IBr})$	see note
PH3200_a01	TrAa01NJ	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + h\nu \rightarrow \text{NO}_2(\text{aq}) + \text{OH}(\text{aq}) - \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{xaer}(01)*\text{jx}(\text{ip_N02}) * 1.4\text{E-}4$	see note
PH3200_a02	TrAa02NJ	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + h\nu \rightarrow \text{NO}_2(\text{aq}) + \text{OH}(\text{aq}) - \text{H}^+(\text{aq})$	$\text{xaer}(02)*\text{jx}(\text{ip_N02}) * 1.4\text{E-}4$	see note

*Notes:

J-values are calculated with an external module and then supplied to the MECCA chemistry.

Values that originate from the Master Chemical Mechanism (MCM) by Rickard and Pascoe (2009) are translated according in the following way:

$\text{J}(11) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_COH2})$

$\text{J}(12) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_CHOH})$

$\text{J}(15) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_HOCH2CHO})$

$\text{J}(18) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_MACR})$

$\text{J}(22) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_ACETOL})$

$\text{J}(23)+\text{J}(24) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_MVK})$

$\text{J}(31)+\text{J}(32)+\text{J}(33) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_GLYOX})$

$\text{J}(34) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_MGLYOX})$

$\text{J}(41) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_CH300H})$

$\text{J}(53) \rightarrow \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$

$\text{J}(54) \rightarrow \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$

$\text{J}(55) \rightarrow \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$

$\text{J}(56)+\text{J}(57) \rightarrow \text{jx}(\text{ip_NOA})$

J4207: It is assumed that $\text{J}(\text{PHAN})$ is the same as $\text{J}(\text{PAN})$.

J4212: It is assumed that $\text{J}(\text{ETHOHNO}_3)$ is the same as $\text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$.

J4302: Following von Kuhlmann et al. (2003), we use $\text{J}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}) = 0.11*\text{jx}(\text{ip_CHOH})$. As an additional factor, the quantum yield of 0.65 is taken from Orlando et al. (1999).

J4306: Following von Kuhlmann et al. (2003), we use $\text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2) = 3.7*\text{jx}(\text{ip_PAN})$.

J4307: NOA contains the chromophores of both CH_3COCH_3 and a nitrate group. It is assumed here that the J values are additive, i.e.: $\text{J}(\text{NOA}) = \text{J}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$.

J4406: It is assumed that $\text{J}(\text{LC4H9NO}_3)$ is the same as $\text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$.

J4407: It is assumed that $\text{J}(\text{MPAN})$ is the same as $\text{J}(\text{PAN})$.

J4405: It is assumed that $\text{J}(\text{BIACET})$ is 2.15 times larger than $\text{J}(\text{MGLYOX})$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4413: It is assumed that $\text{J}(\text{MACROOH})$ is 2.77 times larger than $\text{J}(\text{HOCH}_2\text{CHO})$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4414: It is assumed that $\text{J}(\text{MACROH})$ is 2.77 times larger than $\text{J}(\text{HOCH}_2\text{CHO})$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4420: It is assumed that $\text{J}(\text{BIACETOH})$ is 2.15 times larger than $\text{J}(\text{MGLYOX})$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4503: It is assumed that $\text{J}(\text{LISOPACNO}_3) = 0.59 * \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4505: It is assumed that $\text{J}(\text{ISOPBNO}_3) = 2.84 * \text{J}(\text{iC}_3\text{H}_7\text{ONO}_2)$, consistent with the photolysis rate coefficients used in the MCM (Rickard and Pascoe, 2009).

J4509: It is assumed that $\text{J}(\text{NC4CHO})$ is the same as $\text{J}(\text{MACR})$.

J4514: It is assumed that $\text{J}(\text{LC5PAN1719})$ is the same as $\text{J}(\text{PAN})$.

J4515: Consistent with the MCM (Rickard and Pascoe, 2009), we assume that $\text{J}(\text{HCOC5})$ is half as large as $\text{J}(\text{MVK})$.

J6100: Stimpfle et al. (2004) claim that the combination of absorption cross sections from Burkholder et al. (1990) and the Cl_2O_2 formation rate coefficient by Sander et al. (2003) can approximately reproduce the observed $\text{Cl}_2\text{O}_2/\text{ClO}$ ratios and ozone depletion. They give an almost zenith-angle independent ratio of 1.4 for Burkholder et al. (1990) to Sander et al. (2003) J-values. The IUPAC recommendation for the Cl_2O_2 formation rate is about 5 to 15 % less than the value by Sander et al. (2003) but more than 20 % larger than the value by Sander et al. (2000). The J-values by Burkholder et al. (1990) are within the uncertainty range of the IUPAC recommendation.

J7301: The quantum yields are from Sander et al. (2003).

Table 3: Henry's law coefficients

substance	$\frac{k_H^\ominus}{\text{M/atm}}$	$\frac{-\Delta_{\text{soln}}H/R}{\text{K}}$	reference
O ₂	1.3×10^{-3}	1500.	Wilhelm et al. (1977)
O ₃	1.2×10^{-2}	2560.	Chameides (1984)
OH	3.0×10^1	4300.	Hanson et al. (1992)
HO ₂	3.9×10^3	5900.	Hanson et al. (1992)
H ₂ O ₂	$1. \times 10^5$	6338.	Lind and Kok (1994)
NH ₃	58.	4085.	Chameides (1984)
NO	1.9×10^{-3}	1480.	Schwartz and White (1981)
NO ₂	7.0×10^{-3}	2500.	Lee and Schwartz (1981)*
NO ₃	2.	2000.	Thomas et al. (1993)
N ₂ O ₅	BIG	0.	see note
HONO	4.9×10^1	4780.	Schwartz and White (1981)
HNO ₃	$2.45 \times 10^6 / 1.5 \times 10^1$	8694.	Brimblecombe and Clegg (1989)*
HNO ₄	1.2×10^4	6900.	Régimbal and Mozurkewich (1997)
CH ₃ O ₂	6.	5600.	Jacob (1986)*
CH ₃ OOH	3.0×10^2	5322.	Lind and Kok (1994)
CO ₂	3.1×10^{-2}	2423.	Chameides (1984)
HCHO	7.0×10^3	6425.	Chameides (1984)
HCOOH	3.7×10^3	5700.	Chameides (1984)
CH ₃ COOH	4.1×10^3	6200.	Sander et al. (2006)
PAN	2.8	5730.	Sander et al. (2006)
C ₂ H ₅ O ₂	6.	5600.	see note
CH ₃ CHO	1.29×10^1	5890.	Sander et al. (2006)
CH ₃ COCH ₃	28.1	5050.	Sander et al. (2006)
Cl ₂	9.2×10^{-2}	2081.	Bartlett and Margerum (1999)
HCl	2./1.7	9001.	Brimblecombe and Clegg (1989)
HOCl	6.7×10^2	5862.	Huthwelker et al. (1995)
ClNO ₃	BIG	0.	see note
Br ₂	7.7×10^{-1}	3837.	Bartlett and Margerum (1999)
HBr	1.3	10239.	Brimblecombe and Clegg (1989)*
HOBr	9.3×10^1	5862.	Vogt et al. (1996)*
BrNO ₃	BIG	0.	see note
BrCl	9.4×10^{-1}	5600.	Bartlett and Margerum (1999)
I ₂	3.	4431.	Palmer et al. (1985)

Table 3: Henry’s law coefficients (... continued)

substance	k_H^\ominus M/atm	$-\Delta_{\text{soln}}H/R$ K	reference
IO	4.5×10^2	5862.	see note
OIO	BIG	0.	see note
I ₂ O ₂	BIG	0.	see note
HI	BIG	0.	see note
HOI	4.5×10^2	5862.	Chatfield and Crutzen (1990)*
HIO ₃	BIG	0.	see note
INO ₂	BIG	0.	see note
INO ₃	BIG	0.	see note
ICl	1.1×10^2	5600.	see note
IBr	2.4×10^1	5600.	see note
SO ₂	1.2	3120.	Chameides (1984)
H ₂ SO ₄	$1. \times 10^{11}$	0.	see note
CH ₃ SO ₃ H	BIG	0.	see note
DMS	5.4×10^{-1}	3500.	Staudinger and Roberts (2001)
DMSO	$5. \times 10^4$	6425.	De Bruyn et al. (1994)*

*Notes:

The value “BIG” corresponds to virtually infinite solubility which is represented in the model using a very large but arbitrary number.

The temperature dependence of the Henry constants is:

$$K_H = K_H^\ominus \times \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{soln}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right)$$

where $\Delta_{\text{soln}}H$ = molar enthalpy of dissolution [J/mol] and $R = 8.314$ J/(mol K).

NO₂: The temperature dependence is from Chameides (1984).

HNO₃: Calculated using the acidity constant from Davis and de Bruin (1964).

CH₃O₂: This value was estimated by Jacob (1986).

C₂H₅O₂: Assumed to be the same as $K_H(\text{CH}_3\text{O}_2)$.

HBr: Calculated using the acidity constant from Lax (1969).

HOBr: This value was estimated by Vogt et al. (1996).

IO: Assumed to be the same as $K_H(\text{HOI})$.

HOI: Lower limit.

ICl: Calculated using thermodynamic data from Wagman et al. (1982).

IBr: Calculated using thermodynamic data from Wagman et al. (1982).

H₂SO₄: To account for the very high Henry’s law coefficient of H₂SO₄, a very high value was chosen arbitrarily.

DMSO: Lower limit cited from another reference.

Table 4: Accommodation coefficients

substance	α^\ominus	$\frac{-\Delta_{\text{obs}}H/R}{K}$	reference
O ₂	0.01	2000.	see note
O ₃	0.002	(default)	DeMore et al. (1997)*
OH	0.01	(default)	Takami et al. (1998)*
HO ₂	0.5	(default)	Thornton and Abbatt (2005)
H ₂ O ₂	0.077	3127.	Worsnop et al. (1989)
NH ₃	0.06	(default)	DeMore et al. (1997)*
NO	5.0×10^{-5}	(default)	Saastad et al. (1993)*
NO ₂	0.0015	(default)	Ponche et al. (1993)*
NO ₃	0.04	(default)	Rudich et al. (1996)*
N ₂ O ₅	(default)	(default)	DeMore et al. (1997)*
HONO	0.04	(default)	DeMore et al. (1997)*
HNO ₃	0.5	(default)	Abbatt and Waschewsky (1998)*
HNO ₄	(default)	(default)	DeMore et al. (1997)*
CH ₃ O ₂	0.01	2000.	see note
CH ₃ OOH	0.0046	3273.	Magi et al. (1997)
CO ₂	0.01	2000.	see note
HCHO	0.04	(default)	DeMore et al. (1997)*
HCOOH	0.014	3978.	DeMore et al. (1997)
CH ₃ COOH	2.0×10^{-2}	4079.	Davidovits et al. (1995)
PAN	(default)	(default)	see note
C ₂ H ₅ O ₂	(default)	(default)	see note
CH ₃ CHO	3.0×10^{-2}	(default)	see note
CH ₃ COCH ₃	3.72×10^{-3}	6395.	Davidovits et al. (1995)
Cl ₂	0.038	6546.	Hu et al. (1995)
HCl	0.074	3072.	Schweitzer et al. (2000)*
HOCl	0.5	(default)	see note
ClNO ₃	0.108	(default)	Deiber et al. (2004)*
Br ₂	0.038	6546.	Hu et al. (1995)
HBr	0.032	3940.	Schweitzer et al. (2000)*
HOBr	0.5	(default)	Abbatt and Waschewsky (1998)*
BrNO ₃	0.063	(default)	Deiber et al. (2004)*
BrCl	0.38	6546.	see note
I ₂	0.01	2000.	see note
IO	0.5	2000.	see note

Table 4: Accommodation coefficients (... continued)

substance	α^\ominus	$\frac{-\Delta_{\text{obs}}H/R}{\text{K}}$	reference
OIO	0.01	(default)	see note
I ₂ O ₂	(default)	2000.	see note
HI	0.036	4130.	Schweitzer et al. (2000)*
HOI	0.5	(default)	see note
HIO ₃	0.01	(default)	see note
INO ₂	(default)	2000.	see note
INO ₃	(default)	2000.	see note
ICl	0.018	2000.	Braban et al. (2007)
IBr	0.018	2000.	see note
SO ₂	0.11	(default)	DeMore et al. (1997)
H ₂ SO ₄	0.65	(default)	Pöschl et al. (1998)*
CH ₃ SO ₃ H	0.076	1762.	De Bruyn et al. (1994)
DMS	(default)	(default)	see note
DMSO	0.048	2578.	De Bruyn et al. (1994)

*Notes:

If no data are available, the following default values are used:

$$\alpha^\ominus = 0.1$$

$$-\Delta_{\text{obs}}H/R = 0 \text{ K}$$

The temperature dependence of the accommodation coefficients is given by (Jayne et al., 1991):

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{1-\alpha} &= \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{obs}}G}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{obs}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{obs}}S}{R}\right) \end{aligned}$$

where $\Delta_{\text{obs}}G$ is the Gibbs free energy barrier of the transition state toward solution (Jayne et al., 1991), and $\Delta_{\text{obs}}H$ and $\Delta_{\text{obs}}S$ are the corresponding enthalpy and entropy, respectively. The equation can be rearranged to:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \frac{-\Delta_{\text{obs}}H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{-\Delta_{\text{obs}}S}{R}$$

and further:

$$\text{d} \ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) / \text{d}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-\Delta_{\text{obs}}H}{R}$$

O₂: Estimate.

O₃: Value measured at 292 K.

OH: Value measured at 293 K.

NH₃: Value measured at 295 K.

NO: Value measured between 193 and 243 K.

NO₂: Value measured at 298 K.

NO₃: Value is a lower limit, measured at 273 K.

N₂O₅: Value for sulfuric acid, measured between 195 and 300 K.

HONO: Value measured between 247 and 297 K.

HNO₃: Value measured at room temperature. Abbatt and Waschewsky (1998) say $\gamma > 0.2$. Here $\alpha = 0.5$ is used.

HNO₄: Value measured at 200 K for water ice.

CH₃O₂: Estimate.

CO₂: Estimate.

HCHO: Value measured between 260 and 270 K.

PAN: Estimate.

C₂H₅O₂: Estimate.

CH₃CHO: Using the same estimate as in the CAPRAM 2.4 model (http://projects.tropos.de/capram/capram_24.html).

HCl: Temperature dependence derived from published data at 2 different temperatures

HOCl: Assumed to be the same as $\alpha(\text{HOBr})$.

ClNO₃: Value measured at 274.5 K.

HBr: Temperature dependence derived from published data at 2 different temperatures

HOBr: Value measured at room temperature. Abbatt and Waschewsky (1998) say $\gamma > 0.2$. Here $\alpha = 0.5$ is used.

BrNO₃: Value measured at 273 K.

BrCl: Assumed to be the same as $\alpha(\text{Cl}_2)$.

I₂: Estimate.

IO: Estimate.

OIO: Estimate.

I₂O₂: Estimate.

HI: Temperature dependence derived from published data at 2 different temperatures

HOI: Assumed to be the same as $\alpha(\text{HOBr})$. See also Mössinger and Cox (2001) and Holmes et al. (2001).

HIO₃: Estimate.

INO₂: Estimate.

INO₃: Estimate.

IBr: Assumed to be the same as $\alpha(\text{ICl})$.

H₂SO₄: Value measured at 303 K.

Table 5: Reversible (Henry’s law) equilibria and irreversible (“heterogenous”) uptake

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
H1000f_a01	TrAa01Sc	$O_2 \rightarrow O_2(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{O2})$	see note
H1000b_a01	TrAa01Sc	$O_2(aq) \rightarrow O_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{O2})$	see note
H1001f_a01	TrAa01MblScScm	$O_3 \rightarrow O_3(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{O3})$	see note
H1001b_a01	TrAa01MblScScm	$O_3(aq) \rightarrow O_3$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{O3})$	see note
H2100f_a01	TrAa01Sc	$OH \rightarrow OH(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{OH})$	see note
H2100b_a01	TrAa01Sc	$OH(aq) \rightarrow OH$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{OH})$	see note
H2101f_a01	TrAa01Sc	$HO_2 \rightarrow HO_2(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HO2})$	see note
H2101b_a01	TrAa01Sc	$HO_2(aq) \rightarrow HO_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HO2})$	see note
H2102f_a01	TrAa01MblScScm	$H_2O_2 \rightarrow H_2O_2(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{H2O2})$	see note
H2102b_a01	TrAa01MblScScm	$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{H2O2})$	see note
H3101f_a01	TrAa01NSc	$NO_2 \rightarrow NO_2(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{NO2})$	see note
H3101b_a01	TrAa01NSc	$NO_2(aq) \rightarrow NO_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{NO2})$	see note
H3102f_a01	TrAa01NSc	$NO_3 \rightarrow NO_3(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{NO3})$	see note
H3102b_a01	TrAa01NSc	$NO_3(aq) \rightarrow NO_3$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{NO3})$	see note
H3200f_a01	TrAa01NMblScScm	$NH_3 \rightarrow NH_3(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{NH3})$	see note
H3200b_a01	TrAa01NMblScScm	$NH_3(aq) \rightarrow NH_3$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{NH3})$	see note
H3201_a01	TrAa01MblNScScm	$N_2O_5 \rightarrow HNO_3(aq) + HNO_3(aq)$	$k_{\text{exf}}_{N2O5}(01)*C(\text{ind}_{H2O_a01})$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*
H3202f_a01	TrAa01NSc	$HONO \rightarrow HONO(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HONO})$	see note
H3202b_a01	TrAa01NSc	$HONO(aq) \rightarrow HONO$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HONO})$	see note
H3203f_a01	TrAa01MblNScScm	$HNO_3 \rightarrow HNO_3(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HNO3})$	see note
H3203b_a01	TrAa01MblNScScm	$HNO_3(aq) \rightarrow HNO_3$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HNO3})$	see note
H3204f_a01	TrAa01NSc	$HNO_4 \rightarrow HNO_4(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HNO4})$	see note
H3204b_a01	TrAa01NSc	$HNO_4(aq) \rightarrow HNO_4$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HNO4})$	see note
H4100f_a01	TrAa01MblScScm	$CO_2 \rightarrow CO_2(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{CO2})$	see note
H4100b_a01	TrAa01MblScScm	$CO_2(aq) \rightarrow CO_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{CO2})$	see note
H4101f_a01	TrAa01ScScm	$HCHO \rightarrow HCHO(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HCHO})$	see note
H4101b_a01	TrAa01ScScm	$HCHO(aq) \rightarrow HCHO$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HCHO})$	see note
H4102f_a01	TrAa01Sc	$CH_3O_2 \rightarrow CH_3OO(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{CH3O2})$	see note
H4102b_a01	TrAa01Sc	$CH_3OO(aq) \rightarrow CH_3O_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{CH3O2})$	see note
H4103f_a01	TrAa01ScScm	$HCOOH \rightarrow HCOOH(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{HCOOH})$	see note
H4103b_a01	TrAa01ScScm	$HCOOH(aq) \rightarrow HCOOH$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{HCOOH})$	see note
H4104f_a01	TrAa01ScScm	$CH_3OOH \rightarrow CH_3OOH(aq)$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind}_{CH3OOH})$	see note
H4104b_a01	TrAa01ScScm	$CH_3OOH(aq) \rightarrow CH_3OOH$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind}_{CH3OOH})$	see note

Table 5: Reversible (Henry’s law) equilibria and irreversible (“heterogenous”) uptake

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
H6000f_a01	TrAa01ClMblSc	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_Cl2})$	see note
H6000b_a01	TrAa01ClMblSc	$\text{Cl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_Cl2})$	see note
H6200f_a01	TrAa01ClMblScScm	$\text{HCl} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_HCl})$	see note
H6200b_a01	TrAa01ClMblScScm	$\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{HCl}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_HCl})$	see note
H6201f_a01	TrAa01ClMblSc	$\text{HOCl} \rightarrow \text{HOCl}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_HOCl})$	see note
H6201b_a01	TrAa01ClMblSc	$\text{HOCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{HOCl}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_HOCl})$	see note
H6300_a01	TrAa01ClMblN	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_N2O5}}(01) * 5.E2$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*
H6301_a01	TrAa01ClMblN	$\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{HOCl}(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(01) * C(\text{ind_H2O_a01})$	see note
H6302_a01	TrAa01ClMblN	$\text{ClNO}_3 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(01) * 5.E2$	see note
H7000f_a01	TrAa01BrMblSc	$\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_Br2})$	see note
H7000b_a01	TrAa01BrMblSc	$\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_Br2})$	see note
H7200f_a01	TrAa01BrMblScScm	$\text{HBr} \rightarrow \text{HBr}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_HBr})$	see note
H7200b_a01	TrAa01BrMblScScm	$\text{HBr}(\text{aq}) \rightarrow \text{HBr}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_HBr})$	see note
H7201f_a01	TrAa01BrMblSc	$\text{HOBr} \rightarrow \text{HOBr}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_HOBr})$	see note
H7201b_a01	TrAa01BrMblSc	$\text{HOBr}(\text{aq}) \rightarrow \text{HOBr}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_HOBr})$	see note
H7300_a01	TrAa01BrMblN	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrNO}_2 + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_N2O5}}(01) * 3.E5$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*
H7301_a01	TrAa01BrMblN	$\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{HOBr}(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(01) * C(\text{ind_H2O_a01})$	see note
H7302_a01	TrAa01BrMblN	$\text{BrNO}_3 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(01) * 3.E5$	see note
H7600f_a01	TrAa01ClBrMblSc	$\text{BrCl} \rightarrow \text{BrCl}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_BrCl})$	see note
H7600b_a01	TrAa01ClBrMblSc	$\text{BrCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{BrCl}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_BrCl})$	see note
H7601_a01	TrAa01ClBrMblN	$\text{ClNO}_3 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrCl}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(01) * 3.E5$	see note
H7602_a01	TrAa01ClBrMblN	$\text{BrNO}_3 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrCl}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(01) * 5.E2$	see note
H8000f_a01	TrAa01ISc	$\text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_I2})$	see note
H8000b_a01	TrAa01ISc	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_I2})$	see note
H8100f_a01	TrAa01IMblSc	$\text{IO} \rightarrow \text{IO}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_IO})$	see note
H8100b_a01	TrAa01IMblSc	$\text{IO}(\text{aq}) \rightarrow \text{IO}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_IO})$	see note
H8101_a01	TrAa01II	$\text{OIO} \rightarrow \text{HOI}(\text{aq}) + \text{HO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_OIO})$	see note
H8102_a01	TrAa01II	$\text{I}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOI}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{IO}_2^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_I2O2})$	see note
H8200f_a01	TrAa01IMblSc	$\text{HOI} \rightarrow \text{HOI}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_HOI})$	see note
H8200b_a01	TrAa01IMblSc	$\text{HOI}(\text{aq}) \rightarrow \text{HOI}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_HOI})$	see note
H8201_a01	TrAa01IMblSc	$\text{HI} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	$k_{\text{mt}}(\text{HI}) \cdot lwc$	see note

Table 5: Reversible (Henry’s law) equilibria and irreversible (“heterogenous”) uptake

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
H8202_a01	TrAa01ISc	$\text{HIO}_3 \rightarrow \text{IO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$k_{\text{int}}(\text{HIO}_3) \cdot lwc$	see note
H8300_a01	TrAa01I	$\text{INO}_2 \rightarrow \text{HOI}(\text{aq}) + \text{HONO}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_INO2})$	see note
H8301_a01	TrAa01IMbl	$\text{INO}_3 \rightarrow \text{HOI}(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_INO3})$	see note
H8600f_a01	TrAa01CIIMblSc	$\text{ICl} \rightarrow \text{ICl}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_ICl})$	see note
H8600b_a01	TrAa01CIIMblSc	$\text{ICl}(\text{aq}) \rightarrow \text{ICl}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_ICl})$	see note
H8700f_a01	TrAa01BrIMblSc	$\text{IBr} \rightarrow \text{IBr}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_IBr})$	see note
H8700b_a01	TrAa01BrIMblSc	$\text{IBr}(\text{aq}) \rightarrow \text{IBr}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_IBr})$	see note
H9100f_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_SO2})$	see note
H9100b_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{SO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_2$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_SO2})$	see note
H9200_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$xnom7sulf * k_{\text{exf}}(01, \text{ind_H2SO4})$	see note
H9400f_a01	TrAa01S	$\text{DMSO} \rightarrow \text{DMSO}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_DMSO})$	see note
H9400b_a01	TrAa01S	$\text{DMSO}(\text{aq}) \rightarrow \text{DMSO}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_DMSO})$	see note
H9401_a01	TrAa01SMbl	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_CH3SO3H})$	see note
H9402f_a01	TrAa01S	$\text{DMS} \rightarrow \text{DMS}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(01, \text{ind_DMS})$	see note
H9402b_a01	TrAa01S	$\text{DMS}(\text{aq}) \rightarrow \text{DMS}$	$k_{\text{exb}}(01, \text{ind_DMS})$	see note
H1000f_a02	TrAa02Sc	$\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_O2})$	see note
H1000b_a02	TrAa02Sc	$\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_O2})$	see note
H1001f_a02	TrAa02MblScScm	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_O3})$	see note
H1001b_a02	TrAa02MblScScm	$\text{O}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_3$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_O3})$	see note
H2100f_a02	TrAa02Sc	$\text{OH} \rightarrow \text{OH}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_OH})$	see note
H2100b_a02	TrAa02Sc	$\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{OH}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_OH})$	see note
H2101f_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HO2})$	see note
H2101b_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{HO}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HO2})$	see note
H2102f_a02	TrAa02MblScScm	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_H2O2})$	see note
H2102b_a02	TrAa02MblScScm	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_H2O2})$	see note
H3101f_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_NO2})$	see note
H3101b_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_NO2})$	see note
H3102f_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_NO3})$	see note
H3102b_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_3$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_NO3})$	see note
H3200f_a02	TrAa02NMblScScm	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_NH3})$	see note
H3200b_a02	TrAa02NMblScScm	$\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_NH3})$	see note
H3201_a02	TrAa02MblNScScm	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf_N2O5}}(02) * C(\text{ind_H2O_a02})$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*
H3202f_a02	TrAa02NSc	$\text{HONO} \rightarrow \text{HONO}(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HONO})$	see note

Table 5: Reversible (Henry’s law) equilibria and irreversible (“heterogenous”) uptake

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
H3202b_a02	TrAa02NSc	$\text{HONO(aq)} \rightarrow \text{HONO}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HONO})$	see note
H3203f_a02	TrAa02MblNScScm	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HNO3})$	see note
H3203b_a02	TrAa02MblNScScm	$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HNO3})$	see note
H3204f_a02	TrAa02NSc	$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{HNO}_4(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HNO4})$	see note
H3204b_a02	TrAa02NSc	$\text{HNO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_4$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HNO4})$	see note
H4100f_a02	TrAa02MblScScm	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_CO2})$	see note
H4100b_a02	TrAa02MblScScm	$\text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_CO2})$	see note
H4101f_a02	TrAa02ScScm	$\text{HCHO} \rightarrow \text{HCHO(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HCHO})$	see note
H4101b_a02	TrAa02ScScm	$\text{HCHO(aq)} \rightarrow \text{HCHO}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HCHO})$	see note
H4102f_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_CH3O2})$	see note
H4102b_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OO(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_CH3O2})$	see note
H4103f_a02	TrAa02ScScm	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOOH(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HCOOH})$	see note
H4103b_a02	TrAa02ScScm	$\text{HCOOH(aq)} \rightarrow \text{HCOOH}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HCOOH})$	see note
H4104f_a02	TrAa02ScScm	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_CH3OOH})$	see note
H4104b_a02	TrAa02ScScm	$\text{CH}_3\text{OOH(aq)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_CH3OOH})$	see note
H6000f_a02	TrAa02ClMblSc	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_Cl2})$	see note
H6000b_a02	TrAa02ClMblSc	$\text{Cl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_Cl2})$	see note
H6200f_a02	TrAa02ClMblScScm	$\text{HCl} \rightarrow \text{HCl(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HCl})$	see note
H6200b_a02	TrAa02ClMblScScm	$\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{HCl}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HCl})$	see note
H6201f_a02	TrAa02ClMblSc	$\text{HOCl} \rightarrow \text{HOCl(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HOCl})$	see note
H6201b_a02	TrAa02ClMblSc	$\text{HOCl(aq)} \rightarrow \text{HOCl}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HOCl})$	see note
H6300_a02	TrAa02ClMblN	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_N2O5}}(02) * 5.E2$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*
H6301_a02	TrAa02ClMblN	$\text{ClNO}_3 \rightarrow \text{HOCl(aq)} + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(02) * C(\text{ind_H2O_a02})$	see note
H6302_a02	TrAa02ClMblN	$\text{ClNO}_3 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(02) * 5.E2$	see note
H7000f_a02	TrAa02BrMblSc	$\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_Br2})$	see note
H7000b_a02	TrAa02BrMblSc	$\text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_Br2})$	see note
H7200f_a02	TrAa02BrMblScScm	$\text{HBr} \rightarrow \text{HBr(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HBr})$	see note
H7200b_a02	TrAa02BrMblScScm	$\text{HBr(aq)} \rightarrow \text{HBr}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HBr})$	see note
H7201f_a02	TrAa02BrMblSc	$\text{HOBr} \rightarrow \text{HOBr(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HOBr})$	see note
H7201b_a02	TrAa02BrMblSc	$\text{HOBr(aq)} \rightarrow \text{HOBr}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HOBr})$	see note
H7300_a02	TrAa02BrMblN	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrNO}_2 + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_N2O5}}(02) * 3.E5$	Behnke et al. (1994), Behnke et al. (1997)*

Table 5: Reversible (Henry’s law) equilibria and irreversible (“heterogenous”) uptake

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
H7301_a02	TrAa02BrMblN	$\text{BrNO}_3 \rightarrow \text{HOBr(aq)} + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(02) * C(\text{ind_H2O_a02})$	see note
H7302_a02	TrAa02BrMblN	$\text{BrNO}_3 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(02) * 3.E5$	see note
H7600f_a02	TrAa02ClBrMblSc	$\text{BrCl} \rightarrow \text{BrCl(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_BrCl})$	see note
H7600b_a02	TrAa02ClBrMblSc	$\text{BrCl(aq)} \rightarrow \text{BrCl}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_BrCl})$	see note
H7601_a02	TrAa02ClBrMblN	$\text{ClNO}_3 + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrCl(aq)} + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_ClNO3}}(02) * 3.E5$	see note
H7602_a02	TrAa02ClBrMblN	$\text{BrNO}_3 + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{BrCl(aq)} + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf_BrNO3}}(02) * 5.E2$	see note
H8000f_a02	TrAa02ISc	$\text{I}_2 \rightarrow \text{I}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_I2})$	see note
H8000b_a02	TrAa02ISc	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_I2})$	see note
H8100f_a02	TrAa02IMblSc	$\text{IO} \rightarrow \text{IO(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_IO})$	see note
H8100b_a02	TrAa02IMblSc	$\text{IO(aq)} \rightarrow \text{IO}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_IO})$	see note
H8101_a02	TrAa02I	$\text{OIO} \rightarrow \text{HOI(aq)} + \text{HO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_OIO})$	see note
H8102_a02	TrAa02I	$\text{I}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOI(aq)} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{IO}_2^-(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_I2O2})$	see note
H8200f_a02	TrAa02IMblSc	$\text{HOI} \rightarrow \text{HOI(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_HOI})$	see note
H8200b_a02	TrAa02IMblSc	$\text{HOI(aq)} \rightarrow \text{HOI}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_HOI})$	see note
H8201_a02	TrAa02IMblSc	$\text{HI} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$	$k_{\text{mt}}(\text{HI}) \cdot lwc$	see note
H8202_a02	TrAa02ISc	$\text{HIO}_3 \rightarrow \text{IO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$k_{\text{mt}}(\text{HIO}_3) \cdot lwc$	see note
H8300_a02	TrAa02I	$\text{INO}_2 \rightarrow \text{HOI(aq)} + \text{HONO(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_INO2})$	see note
H8301_a02	TrAa02IMbl	$\text{INO}_3 \rightarrow \text{HOI(aq)} + \text{HNO}_3(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_INO3})$	see note
H8600f_a02	TrAa02ClIMblSc	$\text{ICl} \rightarrow \text{ICl(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_ICl})$	see note
H8600b_a02	TrAa02ClIMblSc	$\text{ICl(aq)} \rightarrow \text{ICl}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_ICl})$	see note
H8700f_a02	TrAa02BrIMblSc	$\text{IBr} \rightarrow \text{IBr(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_IBr})$	see note
H8700b_a02	TrAa02BrIMblSc	$\text{IBr(aq)} \rightarrow \text{IBr}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_IBr})$	see note
H9100f_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_SO2})$	see note
H9100b_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{SO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_2$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_SO2})$	see note
H9200_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$xnom7sulf * k_{\text{exf}}(02, \text{ind_H2SO4})$	see note
H9400f_a02	TrAa02S	$\text{DMSO} \rightarrow \text{DMSO(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_DMSO})$	see note
H9400b_a02	TrAa02S	$\text{DMSO(aq)} \rightarrow \text{DMSO}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_DMSO})$	see note
H9401_a02	TrAa02SMbl	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_CH3SO3H})$	see note
H9402f_a02	TrAa02S	$\text{DMS} \rightarrow \text{DMS(aq)}$	$k_{\text{exf}}(02, \text{ind_DMS})$	see note
H9402b_a02	TrAa02S	$\text{DMS(aq)} \rightarrow \text{DMS}$	$k_{\text{exb}}(02, \text{ind_DMS})$	see note

*Notes:

The forward (**k_exf**) and backward (**k_exb**) rate coefficients are calculated in the file **messy_mecca_aero.f90** using the accommodation coefficients in subroutine **mecca_aero_alpha** and Henry's law constants in subroutine **mecca_aero_henry**.

k_{mt} = mass transfer coefficient

lwc = liquid water content of aerosol mode

H3201, H6300, H6301, H6302, H7300, H7301, H7302, H7601, H7602: For uptake of X (X = N₂O₅, ClNO₃, or BrNO₃) and subsequent reaction with H₂O, Cl⁻, and Br⁻, we define:

$$k_{\text{exf}}(\text{X}) = \frac{k_{\text{mt}}(\text{X}) \times \text{LWC}}{[\text{H}_2\text{O}] + 5 \times 10^2 [\text{Cl}^-] + 3 \times 10^5 [\text{Br}^-]}$$

The total uptake rate of X is only determined by k_{mt} . The factors only affect the branching between hy-

drolysis and the halide reactions. The factor 5×10^2 was chosen such that the chloride reaction dominates over hydrolysis at about $[\text{Cl}^-] > 0.1 \text{ M}$ (see Fig. 3 in Behnke et al. (1997)), i.e. when the ratio $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Cl}^-]$ is less than 5×10^2 . The ratio $5 \times 10^2 / 3 \times 10^5$ was chosen such that the reactions with chloride and bromide are roughly equal for sea water composition (Behnke et al., 1994).

Table 6: Heterogeneous reactions

#	labels	reaction	rate coefficient	reference
---	--------	----------	------------------	-----------

*Notes:

Heterogeneous reaction rates are calculated with an external module and then supplied to the MECCA chemistry (see www.messy-interface.org for details)

Table 7: Acid-base and other equilibria

#	labels	reaction	$K_0[M^{m-n}]$	$-\Delta H/R[K]$	reference
EQ20_a01	TrAa01Sc	$\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}^+$	1.6E-5		Weinstein-Lloyd and Schwartz (1991)
EQ21_a01	TrAa01MblScScm	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1.0E-16	-6716	Chameides (1984)
EQ30_a01	TrAa01MblNScScm	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	5.88E-10	-2391	Chameides (1984)
EQ31_a01	TrAa01NSc	$\text{HONO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	5.1E-4	-1260	Schwartz and White (1981)
EQ32_a01	TrAa01MblNScScm	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	15	8700	Davis and de Bruin (1964)
EQ33_a01	TrAa01NSc	$\text{HNO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_4^- + \text{H}^+$	1.E-5		Warneck (1999)
EQ40_a01	TrAa01MblScScm	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	4.3E-7	-913	Chameides (1984)*
EQ41_a01	TrAa01ScScm	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	1.8E-4		Weast (1980)
EQ60_a01	TrAa01Cl	$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{Cl}^-$	7.3E-6		Yu (2004)
EQ61_a01	TrAa01ClMblScScm	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1.7E6	6896	Marsh and McElroy (1985)
EQ62_a01	TrAa01ClSc	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	3.2E-8		Lax (1969)
EQ70_a01	TrAa01Br	$\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br} + \text{Br}^-$	2.54E-6	-2256	Liu et al. (2002)
EQ71_a01	TrAa01BrMblScScm	$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	1.0E9		Lax (1969)
EQ72_a01	TrAa01BrSc	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	2.3E-9	-3091	Kelley and Tartar (1956)*
EQ73_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{BrCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$	3.8	1191	Wang et al. (1994)
EQ74_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{BrCl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$	1.8E4	7457	Wang et al. (1994)
EQ75_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$	1.3	0	Wang et al. (1994)
EQ76_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$	4.2E6	14072	Wang et al. (1994)
EQ80_a01	TrAa01ClIMblSc	$\text{ICl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2^-$	7.7E1		Wang et al. (1989)
EQ81_a01	TrAa01BrIMblSc	$\text{IBr} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr}_2^-$	2.9E2		Troy and Margerum (1991)
EQ82_a01	TrAa01ClBrIMblSc	$\text{ICl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr} + \text{Cl}^-$	3.3E2		see note
EQ90_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	1.7E-2	2090	Chameides (1984)
EQ91_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	6.0E-8	1120	Chameides (1984)
EQ92_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1.2E-2	2720	Seinfeld and Pandis (1998)
EQ93_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	1.0E3		Seinfeld and Pandis (1998)
EQ20_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}^+$	1.6E-5		Weinstein-Lloyd and Schwartz (1991)
EQ21_a02	TrAa02MblScScm	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1.0E-16	-6716	Chameides (1984)
EQ30_a02	TrAa02MblNScScm	$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	5.88E-10	-2391	Chameides (1984)
EQ31_a02	TrAa02NSc	$\text{HONO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	5.1E-4	-1260	Schwartz and White (1981)
EQ32_a02	TrAa02MblNScScm	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	15	8700	Davis and de Bruin (1964)
EQ33_a02	TrAa02NSc	$\text{HNO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_4^- + \text{H}^+$	1.E-5		Warneck (1999)
EQ40_a02	TrAa02MblScScm	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	4.3E-7	-913	Chameides (1984)*
EQ41_a02	TrAa02ScScm	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	1.8E-4		Weast (1980)
EQ60_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{Cl}^-$	7.3E-6		Yu (2004)

Table 7: Acid-base and other equilibria

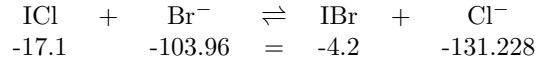
#	labels	reaction	$K_0[M^{m-n}]$	$-\Delta H/R[K]$	reference
EQ61_a02	TrAa02ClMblScScm	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	1.7E6	6896	Marsh and McElroy (1985)
EQ62_a02	TrAa02ClSc	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	3.2E-8		Lax (1969)
EQ70_a02	TrAa02Br	$\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br} + \text{Br}^-$	2.54E-6	-2256	Liu et al. (2002)
EQ71_a02	TrAa02BrMblScScm	$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	1.0E9		Lax (1969)
EQ72_a02	TrAa02BrSc	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{BrO}^-$	2.3E-9	-3091	Kelley and Tartar (1956)*
EQ73_a02	TrAa02ClBrMbl	$\text{BrCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$	3.8	1191	Wang et al. (1994)
EQ74_a02	TrAa02ClBrMbl	$\text{BrCl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$	1.8E4	7457	Wang et al. (1994)
EQ75_a02	TrAa02ClBrMbl	$\text{Br}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{Cl}^-$	1.3	0	Wang et al. (1994)
EQ76_a02	TrAa02ClBrMbl	$\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{BrCl}_2^-$	4.2E6	14072	Wang et al. (1994)
EQ80_a02	TrAa02ClIMblSc	$\text{ICl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2^-$	7.7E1		Wang et al. (1989)
EQ81_a02	TrAa02BrIMblSc	$\text{IBr} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr}_2^-$	2.9E2		Troy and Margerum (1991)
EQ82_a02	TrAa02ClBrIMblSc	$\text{ICl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr} + \text{Cl}^-$	3.3E2		see note
EQ90_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	1.7E-2	2090	Chameides (1984)
EQ91_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	6.0E-8	1120	Chameides (1984)
EQ92_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	1.2E-2	2720	Seinfeld and Pandis (1998)
EQ93_a02	TrAa02SMblScScm	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	1.0E3		Seinfeld and Pandis (1998)

*Notes:

EQ40: For $pK_a(\text{CO}_2)$, see also Dickson and Millero (1987).

EQ72: For $pK_a(\text{HOBr})$, see also Keller-Rudek et al. (1992).

EQ82: Thermodynamic calculations on the IBr/ICl equilibrium according to the data tables from Wagman et al. (1982):



$$\frac{\Delta G}{[\text{kJ/mol}]} = -4.2 - 131.228 - (-17.1 - 103.96) = -14.368$$

$$K = \frac{[\text{IBr}] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{ICl}] \times [\text{Br}^-]} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{14368}{8.314 \times 298}\right) = 330$$

This means we have equal amounts of IBr and ICl when the $[\text{Cl}^-]/[\text{Br}^-]$ ratio equals 330.

Table 8: Aqueous phase reactions

#	labels	reaction	$k_0 [M^{1-n} s^{-1}]$	$-E_a/R[K]$	reference
A1000_a01	TrAa01Sc	$O_3 + O_2^- \rightarrow OH + OH^-$	1.5E9		Sehested et al. (1983)
A2100_a01	TrAa01Sc	$OH + O_2^- \rightarrow OH^-$	1.0E10		Sehested et al. (1968)
A2101_a01	TrAa01Sc	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	5.5E9		Buxton et al. (1988)
A2102_a01	TrAa01Sc	$HO_2 + O_2^- \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	1.0E8	-900	Christensen and Sehested (1988)
A2103_a01	TrAa01Sc	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O$	7.1E9		Sehested et al. (1968)
A2104_a01	TrAa01Sc	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	9.7E5	-2500	Christensen and Sehested (1988)
A2105_a01	TrAa01Sc	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2$	2.7E7	-1684	Christensen et al. (1982)
A3100_a01	TrAa01NSc	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^-$	5.0E5	-6950	Damschen and Martin (1983)
A3101_a01	TrAa01NSc	$NO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + HONO$	1.0E8		Lee and Schwartz (1981)
A3102_a01	TrAa01NSc	$NO_4^- \rightarrow NO_2^-$	8.0E1		Warneck (1999)
A3200_a01	TrAa01NSc	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HNO_4$	1.8E9		Warneck (1999)
A3201_a01	TrAa01NSc	$NO_2^- + OH \rightarrow NO_2 + OH^-$	1.0E10		Wingenter et al. (1999)
A3202_a01	TrAa01NSc	$NO_3 + OH^- \rightarrow NO_3^- + OH$	8.2E7	-2700	Exner et al. (1992)
A3203_a01	TrAa01NSc	$HONO + OH \rightarrow NO_2$	1.0E10		Barker et al. (1970)
A3204_a01	TrAa01NSc	$HONO + H_2O_2 + H^+ \rightarrow HNO_3 + H^+$	4.6E3	-6800	Damschen and Martin (1983)
A4100_a01	TrAa01Sc	$CO_3^- + O_2^- \rightarrow HCO_3^- + OH^-$	6.5E8		Ross et al. (1992)
A4101_a01	TrAa01Sc	$CO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HCO_3^- + HO_2$	4.3E5		Ross et al. (1992)
A4102_a01	TrAa01Sc	$HCOO^- + CO_3^- \rightarrow 2 HCO_3^- + HO_2$	1.5E5		Ross et al. (1992)
A4103_a01	TrAa01Sc	$HCOO^- + OH \rightarrow OH^- + HO_2 + CO_2$	3.1E9	-1240	Chin and Wine (1994)
A4104_a01	TrAa01Sc	$HCO_3^- + OH \rightarrow CO_3^-$	8.5E6		Ross et al. (1992)
A4105_a01	TrAa01Sc	$HCHO + OH \rightarrow HCOOH + HO_2$	7.7E8	-1020	Chin and Wine (1994)
A4106_a01	TrAa01Sc	$HCOOH + OH \rightarrow HO_2 + CO_2$	1.1E8	-991	Chin and Wine (1994)
A4107_a01	TrAa01Sc	$CH_3OO + O_2^- \rightarrow CH_3OOH + OH^-$	5.0E7		Jacob (1986)
A4108_a01	TrAa01Sc	$CH_3OO + HO_2 \rightarrow CH_3OOH$	4.3E5		Jacob (1986)
A4109_a01	TrAa01Sc	$CH_3OH + OH \rightarrow HCHO + HO_2$	9.7E8		Buxton et al. (1988)
A4110a_a01	TrAa01Sc	$CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3OO$	2.7E7	-1715	Jacob (1986)
A4110b_a01	TrAa01Sc	$CH_3OOH + OH \rightarrow HCHO + OH$	1.1E7	-1715	Jacob (1986)
A6000_a01	TrAa01Cl	$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	8.8E7		Wu et al. (1980)
A6001_a01	TrAa01Cl	$Cl_2^- + Cl_2^- \rightarrow Cl_2 + 2 Cl^-$	3.5E9		Yu (2004)
A6100_a01	TrAa01Cl	$Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^-$	3.0E-3		Hoigné et al. (1985)
A6101_a01	TrAa01Cl	$Cl_2 + O_2^- \rightarrow Cl_2^-$	1.0E9		Bjergbakke et al. (1981)
A6102_a01	TrAa01Cl	$Cl_2^- + O_2^- \rightarrow 2 Cl^-$	1.0E9		Jacobi (1996)*
A6200_a01	TrAa01Cl	$Cl \rightarrow H^+ + ClOH^-$	1.8E5		Yu (2004)
A6201_a01	TrAa01Cl	$Cl + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + Cl^- + H^+$	2.7E7	-1684	Christensen et al. (1982)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n}s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A6202_a01	TrAa01Cl	$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.2E9		Yu (2004)
A6203_a01	TrAa01Cl	$Cl_2 + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+$	1.0E9		Bjergbakke et al. (1981)
A6204_a01	TrAa01ClMbl	$Cl_2 \rightarrow Cl^- + HOCl + H^+$	21.8	-8012	Wang and Margerum (1994)
A6205_a01	TrAa01Cl	$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2 Cl^- + H^+$	1.3E10		Jacobi (1996)
A6206_a01	TrAa01Cl	$HOCl + O_2^- \rightarrow Cl + OH^-$	7.5E6		Long and Bielski (1980)
A6207_a01	TrAa01Cl	$HOCl + HO_2 \rightarrow Cl$	7.5E6		Long and Bielski (1980)
A6208_a01	TrAa01ClMbl	$HOCl + Cl^- + H^+ \rightarrow Cl_2$	2.2E4	-3508	Wang and Margerum (1994)
A6209_a01	TrAa01Cl	$ClOH^- \rightarrow Cl^- + OH$	6.0E9		Yu (2004)
A6210_a01	TrAa01Cl	$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl$	2.4E10		Yu (2004)
A6300_a01	TrAa01Cl	$Cl + NO_3^- \rightarrow NO_3 + Cl^-$	1.0E8		Buxton et al. (1999b)
A6301_a01	TrAa01Cl	$Cl^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + Cl$	3.4E8		Buxton et al. (1999b)*
A6302_a01	TrAa01Cl	$Cl_2^- + NO_2^- \rightarrow 2 Cl^- + NO_2$	6.0E7		Jacobi et al. (1996)
A6400_a01	TrAa01Cl	$Cl_2^- + CH_3OOH \rightarrow 2 Cl^- + H^+ + CH_3OO$	5.0E4		Jacobi et al. (1996)
A7000_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + Br_2$	1.9E9		Ross et al. (1992)
A7100_a01	TrAa01Br	$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^-$	2.1E2	-4450	Haag and Hoigné (1983)
A7101_a01	TrAa01Br	$Br_2 + O_2^- \rightarrow Br_2^-$	5.6E9		Sutton and Downes (1972)
A7102_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + O_2^- \rightarrow 2 Br^-$	1.7E8		Wagner and Strehlow (1987)
A7200_a01	TrAa01Br	$Br^- + OH \rightarrow BrOH^-$	1.1E10		Zehavi and Rabani (1972)
A7201_a01	TrAa01Br	$Br_2 + HO_2 \rightarrow Br_2^- + H^+$	1.1E8		Sutton and Downes (1972)
A7202_a01	TrAa01BrMbl	$Br_2 \rightarrow Br^- + HOBr + H^+$	9.7E1	-7457	Beckwith et al. (1996)
A7203_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + HO_2 \rightarrow Br_2 + H_2O_2 + OH^-$	4.4E9		Matthew et al. (2003)
A7204_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + H_2O_2 \rightarrow 2 Br^- + H^+ + HO_2$	1.0E5		Jacobi (1996)
A7205_a01	TrAa01Br	$HOBr + O_2^- \rightarrow Br + OH^-$	3.5E9		Schwarz and Bielski (1986)
A7206_a01	TrAa01Br	$HOBr + HO_2 \rightarrow Br$	1.0E9		Herrmann et al. (1999)
A7207_a01	TrAa01Br	$HOBr + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H^+$	1.2E6		Bichsel and von Gunten (1999)
A7208_a01	TrAa01BrMbl	$HOBr + Br^- + H^+ \rightarrow Br_2$	1.6E10		Beckwith et al. (1996)
A7209a_a01	TrAa01Br	$BrOH^- \rightarrow Br^- + OH$	3.3E7		Zehavi and Rabani (1972)
A7209b_a01	TrAa01Br	$BrOH^- \rightarrow Br + OH^-$	4.2E6		Zehavi and Rabani (1972)
A7210_a01	TrAa01Br	$BrOH^- + H^+ \rightarrow Br$	4.4E10		Zehavi and Rabani (1972)
A7300_a01	TrAa01Br	$Br^- + NO_3 \rightarrow Br + NO_3^-$	4.0E9		Neta and Huie (1986)
A7301_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + NO_2^- \rightarrow 2 Br^- + NO_2$	1.7E7	-1720	Shoute et al. (1991)
A7400_a01	TrAa01Br	$Br_2^- + CH_3OOH \rightarrow 2 Br^- + H^+ + CH_3OO$	1.0E5		Jacobi (1996)*
A7601_a01	TrAa01Br	$Br^- + ClO^- + H^+ \rightarrow BrCl + OH^-$	3.7E10		Kumar and Margerum (1987)
A7602_a01	TrAa01ClBrMbl	$Br^- + HOCl + H^+ \rightarrow BrCl$	1.32E6		Kumar and Margerum (1987)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	$k_0 [M^{1-n}s^{-1}]$	$-E_a/R[K]$	reference
A7603_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{HOBr} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{BrCl}$	2.3E10		see note
A7604_a01	TrAa01ClBrMbl	$\text{BrCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	3.0E6		Liu and Margerum (2001)
A8100_a01	TrAa01IMbl	$\text{I}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HOI} + \text{OH}^-$	4.2E9	-9311	Magi et al. (1997)
A8101_a01	TrAa01IMbl	$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{HOI} + \text{IO}_2^- + \text{H}^+$	1.5E9		Buxton et al. (1986)
A8200_a01	TrAa01IMbl	$\text{IO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$	6.0E1		Furrow (1987)
A8201_a01	TrAa01I	$\text{HOI} + \text{IO}_2^- \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+$	6.0E2		Chinake and Simoyi (1996)
A8202_a01	TrAa01IMbl	$\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2$	4.4E12		Eigen and Kustin (1962)
A8203_a01	TrAa01IMbl	$\text{IO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HOI} + \text{OH}^-$	2.0E10		Edblom et al. (1987)
A8600_a01	TrAa01CIIMbl	$\text{ICl} \rightarrow \text{HOI} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	2.4E6		Wang et al. (1989)
A8601_a01	TrAa01CIIMbl	$\text{I}^- + \text{HOCl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{ICl}$	3.5E11		Nagy et al. (1988)
A8602_a01	TrAa01CII	$\text{IO}_2^- + \text{HOCl} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1.5E3		Lengyel et al. (1996)
A8603_a01	TrAa01CIIMbl	$\text{HOI} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{ICl}$	2.9E10		Wang et al. (1989)
A8604_a01	TrAa01CII	$\text{HOI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{IO}_2^- + 2 \text{Cl}^- + 3\text{H}^+$	1.0E6		Lengyel et al. (1996)
A8605_a01	TrAa01CII	$\text{HOI} + \text{HOCl} \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+$	5.0E5		Citri and Epstein (1988)
A8606_a01	TrAa01CII	$\text{ICl} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^-$	1.1E9		Margerum et al. (1986)
A8700_a01	TrAa01BrIMbl	$\text{IBr} \rightarrow \text{HOI} + \text{H}^+ + \text{Br}^-$	8.0E5		Troy et al. (1991)
A8701_a01	TrAa01BrIMbl	$\text{I}^- + \text{HOBr} \rightarrow \text{IBr} + \text{OH}^-$	5.0E9		Troy and Margerum (1991)
A8702_a01	TrAa01BrI	$\text{IO}_2^- + \text{HOBr} \rightarrow \text{IO}_3^- + \text{Br}^- + \text{H}^+$	1.0E6		Chinake and Simoyi (1996)
A8703_a01	TrAa01BrIMbl	$\text{HOI} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{IBr}$	3.3E12		Troy et al. (1991)
A8704_a01	TrAa01BrI	$\text{HOI} + \text{HOBr} \rightarrow \text{IO}_2^- + \text{Br}^- + 2 \text{H}^+$	1.0E6		Chinake and Simoyi (1996)
A8705_a01	TrAa01CII	$\text{IBr} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{Br}^-$	2.0E9		Faria et al. (1993)
A9100_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	1.5E9		Huie and Neta (1987)
A9101_a01	TrAa01SMblScScm	$\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	1.5E9	-5300	Hoffmann (1986)
A9102_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	3.5E9		Jiang et al. (1992)
A9103_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	4.6E8		Huie and Neta (1987)
A9104_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_5^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{OH}^-$	2.3E8		Buxton et al. (1996)
A9105_a01	TrAa01S	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow .72 \text{SO}_4^- + .72 \text{SO}_4^{2-} + .28 \text{SO}_3^- + .28 \text{HSO}_5^- + .28 \text{OH}^-$	1.3E7		Huie and Neta (1987), Deister and Warneck (1990)*
A9106_a01	TrAa01S	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	1.0E8		Ross et al. (1992)*
A9200_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{OH}^-$	5.5E9		Buxton et al. (1988)
A9201_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_5^-$	1.0E9		Jiang et al. (1992)
A9202_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	3.5E9		Jiang et al. (1992)
A9203_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1.1E1	-1110	Herrmann et al. (1995)
A9204_a01	TrAa01SSc	$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2$	1.2E7		Wine et al. (1989)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n} s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A9205_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + O_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH$	3.0E3		see note
A9206_a01	TrAa01SMblScScm	$HSO_3^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	3.7E5	-5500	Hoffmann (1986)
A9207_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + OH \rightarrow SO_3^-$	4.5E9		Buxton et al. (1988)
A9208_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + HO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + OH + H^+$	3.0E3		see note
A9209_a01	TrAa01SMblScScm	$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	5.2E6	-3650	Martin and Damschen (1981)
A9210_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + SO_4^- \rightarrow SO_3^- + SO_4^{2-} + H^+$	8.0E8		Huie and Neta (1987)
A9211_a01	TrAa01S	$HSO_3^- + SO_5^- \rightarrow .75 SO_4^- + .75 SO_4^{2-} + .75 H^+ + .25 SO_3^- + .25 HSO_5^-$	1.0E5		Huie and Neta (1987)
A9212_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + HSO_5^- + H^+ \rightarrow 2 HSO_4^- + H^+$	7.1E6		Betterton and Hoffmann (1988)
A9300_a01	TrAa01SSc	$SO_3^{2-} + NO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 HONO - NO_2$	2.0E7		Clifton et al. (1988)
A9301_a01	TrAa01SSc	$SO_4^- + NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3$	5.0E4		Exner et al. (1992)
A9302_a01	TrAa01SSc	$SO_4^{2-} + NO_3 \rightarrow NO_3^- + SO_4^-$	1.0E5		Logager et al. (1993)
A9303_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + NO_2 \rightarrow HSO_4^- + 2 HONO - NO_2$	2.0E7		Clifton et al. (1988)
A9304_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + NO_3 \rightarrow SO_3^- + NO_3^- + H^+$	1.4E9	-2000	Exner et al. (1992)
A9305_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + HNO_4 \rightarrow HSO_4^- + NO_3^- + H^+$	3.1E5		Warneck (1999)
A9400_a01	TrAa01SSc	$SO_3^{2-} + HCHO \rightarrow CH_2OH SO_3^- + OH^-$	1.4E4		Boyce and Hoffmann (1984)
A9401_a01	TrAa01SSc	$SO_3^{2-} + CH_3OOH + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + CH_3OH$	1.6E7	-3800	Lind et al. (1987)
A9402_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + HCHO \rightarrow CH_2OH SO_3^-$	4.3E-1		Boyce and Hoffmann (1984)
A9403_a01	TrAa01SSc	$HSO_3^- + CH_3OOH + H^+ \rightarrow HSO_4^- + H^+ + CH_3OH$	1.6E7	-3800	Lind et al. (1987)
A9404_a01	TrAa01SSc	$CH_2OH SO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + HCHO$	3.6E3		Seinfeld and Pandis (1998)
A9600_a01	TrAa01SCl	$SO_3^{2-} + Cl_2^- \rightarrow SO_3^- + 2 Cl^-$	6.2E7		Jacobi et al. (1996)
A9601_a01	TrAa01SClMbl	$SO_3^{2-} + HOCl \rightarrow Cl^- + HSO_4^-$	7.6E8		Fogelman et al. (1989)
A9602_a01	TrAa01SCl	$SO_4^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl$	2.5E8		Buxton et al. (1999a)
A9603_a01	TrAa01SCl	$SO_4^{2-} + Cl \rightarrow SO_4^- + Cl^-$	2.1E8		Buxton et al. (1999a)
A9604_a01	TrAa01SCl	$HSO_3^- + Cl_2^- \rightarrow SO_3^- + 2 Cl^- + H^+$	4.7E8	-1082	Shoute et al. (1991)
A9605_a01	TrAa01SClMbl	$HSO_3^- + HOCl \rightarrow Cl^- + HSO_4^- + H^+$	7.6E8		see note
A9606_a01	TrAa01SCl	$HSO_5^- + Cl^- \rightarrow HOCl + SO_4^{2-}$	1.8E-3	-7352	Fortnum et al. (1960)
A9700_a01	TrAa01SBr	$SO_3^{2-} + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + SO_3^-$	2.2E8	-649	Shoute et al. (1991)
A9701_a01	TrAa01SBr	$SO_3^{2-} + BrO^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-}$	1.0E8		Troy and Margerum (1991)
A9702_a01	TrAa01SBrMbl	$SO_3^{2-} + HOBr \rightarrow Br^- + HSO_4^-$	5.0E9		Troy and Margerum (1991)
A9703_a01	TrAa01SBr	$SO_4^- + Br^- \rightarrow Br + SO_4^{2-}$	2.1E9		Jacobi (1996)
A9704_a01	TrAa01SBr	$HSO_3^- + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + H^+ + SO_3^-$	6.3E7	-782	Shoute et al. (1991)
A9705_a01	TrAa01SBrMbl	$HSO_3^- + HOBr \rightarrow Br^- + HSO_4^- + H^+$	5.0E9		see note
A9706_a01	TrAa01SBr	$HSO_5^- + Br^- \rightarrow HOBr + SO_4^{2-}$	1.0E0	-5338	Fogelman et al. (1989)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n}s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A9800_a01	TrAa01SI	$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{HSO}_4^- + 2 \text{H}^+$	1.7E9		Yiin and Margerum (1990)
A1000_a02	TrAa02Sc	$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	1.5E9		Sehested et al. (1983)
A2100_a02	TrAa02Sc	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^-$	1.0E10		Sehested et al. (1968)
A2101_a02	TrAa02Sc	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.5E9		Buxton et al. (1988)
A2102_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	1.0E8	-900	Christensen and Sehested (1988)
A2103_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	7.1E9		Sehested et al. (1968)
A2104_a02	TrAa02Sc	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	9.7E5	-2500	Christensen and Sehested (1988)
A2105_a02	TrAa02Sc	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$	2.7E7	-1684	Christensen et al. (1982)
A3100_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$	5.0E5	-6950	Damschen and Martin (1983)
A3101_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$	1.0E8		Lee and Schwartz (1981)
A3102_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_4^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	8.0E1		Warneck (1999)
A3200_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$	1.8E9		Warneck (1999)
A3201_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	1.0E10		Wingenter et al. (1999)
A3202_a02	TrAa02NSc	$\text{NO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{OH}$	8.2E7	-2700	Exner et al. (1992)
A3203_a02	TrAa02NSc	$\text{HONO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2$	1.0E10		Barker et al. (1970)
A3204_a02	TrAa02NSc	$\text{HONO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}^+$	4.6E3	-6800	Damschen and Martin (1983)
A4100_a02	TrAa02Sc	$\text{CO}_3^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	6.5E8		Ross et al. (1992)
A4101_a02	TrAa02Sc	$\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2$	4.3E5		Ross et al. (1992)
A4102_a02	TrAa02Sc	$\text{HCOO}^- + \text{CO}_3^- \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2$	1.5E5		Ross et al. (1992)
A4103_a02	TrAa02Sc	$\text{HCOO}^- + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	3.1E9	-1240	Chin and Wine (1994)
A4104_a02	TrAa02Sc	$\text{HCO}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^-$	8.5E6		Ross et al. (1992)
A4105_a02	TrAa02Sc	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HO}_2$	7.7E8	-1020	Chin and Wine (1994)
A4106_a02	TrAa02Sc	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	1.1E8	-991	Chin and Wine (1994)
A4107_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}^-$	5.0E7		Jacob (1986)
A4108_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$	4.3E5		Jacob (1986)
A4109_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	9.7E8		Buxton et al. (1988)
A4110a_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}$	2.7E7	-1715	Jacob (1986)
A4110b_a02	TrAa02Sc	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH}$	1.1E7	-1715	Jacob (1986)
A6000_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$	8.8E7		Wu et al. (1980)
A6001_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^-$	3.5E9		Yu (2004)
A6100_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^-$	3.0E-3		Hoigné et al. (1985)
A6101_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	1.0E9		Bjergbakke et al. (1981)
A6102_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl}_2^- + \text{O}_2^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.0E9		Jacobi (1996)*
A6200_a02	TrAa02Cl	$\text{Cl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClOH}^-$	1.8E5		Yu (2004)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n}s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A6201_a02	TrAa02Cl	$Cl + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + Cl^- + H^+$	2.7E7	-1684	Christensen et al. (1982)
A6202_a02	TrAa02Cl	$Cl^- + OH \rightarrow ClOH^-$	4.2E9		Yu (2004)
A6203_a02	TrAa02Cl	$Cl_2 + HO_2 \rightarrow Cl_2^- + H^+$	1.0E9		Bjergbakke et al. (1981)
A6204_a02	TrAa02ClMbl	$Cl_2 \rightarrow Cl^- + HOCl + H^+$	21.8	-8012	Wang and Margerum (1994)
A6205_a02	TrAa02Cl	$Cl_2^- + HO_2 \rightarrow 2 Cl^- + H^+$	1.3E10		Jacobi (1996)
A6206_a02	TrAa02Cl	$HOCl + O_2^- \rightarrow Cl + OH^-$	7.5E6		Long and Bielski (1980)
A6207_a02	TrAa02Cl	$HOCl + HO_2 \rightarrow Cl$	7.5E6		Long and Bielski (1980)
A6208_a02	TrAa02ClMbl	$HOCl + Cl^- + H^+ \rightarrow Cl_2$	2.2E4	-3508	Wang and Margerum (1994)
A6209_a02	TrAa02Cl	$ClOH^- \rightarrow Cl^- + OH$	6.0E9		Yu (2004)
A6210_a02	TrAa02Cl	$ClOH^- + H^+ \rightarrow Cl$	2.4E10		Yu (2004)
A6300_a02	TrAa02Cl	$Cl + NO_3^- \rightarrow NO_3 + Cl^-$	1.0E8		Buxton et al. (1999b)
A6301_a02	TrAa02Cl	$Cl^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + Cl$	3.4E8		Buxton et al. (1999b)*
A6302_a02	TrAa02Cl	$Cl_2^- + NO_2^- \rightarrow 2 Cl^- + NO_2$	6.0E7		Jacobi et al. (1996)
A6400_a02	TrAa02Cl	$Cl_2^- + CH_3OOH \rightarrow 2 Cl^- + H^+ + CH_3OO$	5.0E4		Jacobi et al. (1996)
A7000_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + Br_2$	1.9E9		Ross et al. (1992)
A7100_a02	TrAa02Br	$Br^- + O_3 \rightarrow BrO^-$	2.1E2	-4450	Haag and Hoigné (1983)
A7101_a02	TrAa02Br	$Br_2 + O_2^- \rightarrow Br_2^-$	5.6E9		Sutton and Downes (1972)
A7102_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + O_2^- \rightarrow 2 Br^-$	1.7E8		Wagner and Strehlow (1987)
A7200_a02	TrAa02Br	$Br^- + OH \rightarrow BrOH^-$	1.1E10		Zehavi and Rabani (1972)
A7201_a02	TrAa02Br	$Br_2 + HO_2 \rightarrow Br_2^- + H^+$	1.1E8		Sutton and Downes (1972)
A7202_a02	TrAa02BrMbl	$Br_2 \rightarrow Br^- + HOBr + H^+$	9.7E1	-7457	Beckwith et al. (1996)
A7203_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + HO_2 \rightarrow Br_2 + H_2O_2 + OH^-$	4.4E9		Matthew et al. (2003)
A7204_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + H_2O_2 \rightarrow 2 Br^- + H^+ + HO_2$	1.0E5		Jacobi (1996)
A7205_a02	TrAa02Br	$HOBr + O_2^- \rightarrow Br + OH^-$	3.5E9		Schwarz and Bielski (1986)
A7206_a02	TrAa02Br	$HOBr + HO_2 \rightarrow Br$	1.0E9		Herrmann et al. (1999)
A7207_a02	TrAa02Br	$HOBr + H_2O_2 \rightarrow Br^- + H^+$	1.2E6		Bichsel and von Gunten (1999)
A7208_a02	TrAa02BrMbl	$HOBr + Br^- + H^+ \rightarrow Br_2$	1.6E10		Beckwith et al. (1996)
A7209a_a02	TrAa02Br	$BrOH^- \rightarrow Br^- + OH$	3.3E7		Zehavi and Rabani (1972)
A7209b_a02	TrAa02Br	$BrOH^- \rightarrow Br + OH^-$	4.2E6		Zehavi and Rabani (1972)
A7210_a02	TrAa02Br	$BrOH^- + H^+ \rightarrow Br$	4.4E10		Zehavi and Rabani (1972)
A7300_a02	TrAa02Br	$Br^- + NO_3 \rightarrow Br + NO_3^-$	4.0E9		Neta and Huie (1986)
A7301_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + NO_2^- \rightarrow 2 Br^- + NO_2$	1.7E7	-1720	Shoute et al. (1991)
A7400_a02	TrAa02Br	$Br_2^- + CH_3OOH \rightarrow 2 Br^- + H^+ + CH_3OO$	1.0E5		Jacobi (1996)*
A7601_a02	TrAa02Br	$Br^- + ClO^- + H^+ \rightarrow BrCl + OH^-$	3.7E10		Kumar and Margerum (1987)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	$k_0 [M^{1-n}s^{-1}]$	$-E_a/R[K]$	reference
A7602_a02	TrAa02ClBrMbl	$Br^- + HOCl + H^+ \rightarrow BrCl$	1.32E6		Kumar and Margerum (1987)
A7603_a02	TrAa02ClBrMbl	$HOBr + Cl^- + H^+ \rightarrow BrCl$	2.3E10		see note
A7604_a02	TrAa02ClBrMbl	$BrCl \rightarrow Cl^- + HOBr + H^+$	3.0E6		Liu and Margerum (2001)
A8100_a02	TrAa02IMbl	$I^- + O_3 \rightarrow HOI + OH^-$	4.2E9	-9311	Magi et al. (1997)
A8101_a02	TrAa02IMbl	$IO + IO \rightarrow HOI + IO_2^- + H^+$	1.5E9		Buxton et al. (1986)
A8200_a02	TrAa02IMbl	$IO_2^- + H_2O_2 \rightarrow IO_3^-$	6.0E1		Furrow (1987)
A8201_a02	TrAa02I	$HOI + IO_2^- \rightarrow IO_3^- + I^- + H^+$	6.0E2		Chinake and Simoyi (1996)
A8202_a02	TrAa02IMbl	$HOI + I^- + H^+ \rightarrow I_2$	4.4E12		Eigen and Kustin (1962)
A8203_a02	TrAa02IMbl	$IO_2^- + I^- + H^+ \rightarrow 2 HOI + OH^-$	2.0E10		Edblom et al. (1987)
A8600_a02	TrAa02ClIMbl	$ICl \rightarrow HOI + Cl^- + H^+$	2.4E6		Wang et al. (1989)
A8601_a02	TrAa02ClIMbl	$I^- + HOCl + H^+ \rightarrow ICl$	3.5E11		Nagy et al. (1988)
A8602_a02	TrAa02CII	$IO_2^- + HOCl \rightarrow IO_3^- + Cl^- + H^+$	1.5E3		Lengyel et al. (1996)
A8603_a02	TrAa02ClIMbl	$HOI + Cl^- + H^+ \rightarrow ICl$	2.9E10		Wang et al. (1989)
A8604_a02	TrAa02CII	$HOI + Cl_2 \rightarrow IO_2^- + 2 Cl^- + 3H^+$	1.0E6		Lengyel et al. (1996)
A8605_a02	TrAa02CII	$HOI + HOCl \rightarrow IO_2^- + Cl^- + 2 H^+$	5.0E5		Citri and Epstein (1988)
A8606_a02	TrAa02CII	$ICl + I^- \rightarrow I_2 + Cl^-$	1.1E9		Margerum et al. (1986)
A8700_a02	TrAa02BrIMbl	$IBr \rightarrow HOI + H^+ + Br^-$	8.0E5		Troy et al. (1991)
A8701_a02	TrAa02BrIMbl	$I^- + HOBr \rightarrow IBr + OH^-$	5.0E9		Troy and Margerum (1991)
A8702_a02	TrAa02BrI	$IO_2^- + HOBr \rightarrow IO_3^- + Br^- + H^+$	1.0E6		Chinake and Simoyi (1996)
A8703_a02	TrAa02BrIMbl	$HOI + Br^- + H^+ \rightarrow IBr$	3.3E12		Troy et al. (1991)
A8704_a02	TrAa02BrI	$HOI + HOBr \rightarrow IO_2^- + Br^- + 2 H^+$	1.0E6		Chinake and Simoyi (1996)
A8705_a02	TrAa02CII	$IBr + I^- \rightarrow I_2 + Br^-$	2.0E9		Faria et al. (1993)
A9100_a02	TrAa02SSc	$SO_3^- + O_2 \rightarrow SO_5^-$	1.5E9		Huie and Neta (1987)
A9101_a02	TrAa02SMblScScm	$SO_3^{2-} + O_3 \rightarrow SO_4^{2-}$	1.5E9	-5300	Hoffmann (1986)
A9102_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + O_2^- \rightarrow SO_4^{2-}$	3.5E9		Jiang et al. (1992)
A9103_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + SO_3^{2-} \rightarrow SO_3^- + SO_4^{2-}$	4.6E8		Huie and Neta (1987)
A9104_a02	TrAa02SSc	$SO_5^- + O_2^- \rightarrow HSO_5^- + OH^-$	2.3E8		Buxton et al. (1996)
A9105_a02	TrAa02S	$SO_5^- + SO_3^{2-} \rightarrow .72 SO_4^- + .72 SO_4^{2-} + .28 SO_3^- + .28 HSO_5^- + .28 OH^-$	1.3E7		Huie and Neta (1987), Deister and Warneck (1990)*
A9106_a02	TrAa02S	$SO_5^- + SO_5^- \rightarrow O_2 + SO_4^{2-}$	1.0E8		Ross et al. (1992)*
A9200_a02	TrAa02SSc	$SO_3^{2-} + OH \rightarrow SO_3^- + OH^-$	5.5E9		Buxton et al. (1988)
A9201_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + OH \rightarrow HSO_5^-$	1.0E9		Jiang et al. (1992)
A9202_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + HO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	3.5E9		Jiang et al. (1992)
A9203_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + OH$	1.1E1	-1110	Herrmann et al. (1995)

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n}s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A9204_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO_2$	1.2E7		Wine et al. (1989)
A9205_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + O_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH$	3.0E3		see note
A9206_a02	TrAa02SMblScScm	$HSO_3^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	3.7E5	-5500	Hoffmann (1986)
A9207_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + OH \rightarrow SO_3^-$	4.5E9		Buxton et al. (1988)
A9208_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + HO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + OH + H^+$	3.0E3		see note
A9209_a02	TrAa02SMblScScm	$HSO_3^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	5.2E6	-3650	Martin and Damschen (1981)
A9210_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + SO_4^- \rightarrow SO_3^- + SO_4^{2-} + H^+$	8.0E8		Huie and Neta (1987)
A9211_a02	TrAa02S	$HSO_3^- + SO_5^- \rightarrow .75 SO_4^- + .75 SO_4^{2-} + .75 H^+ + .25 SO_3^- + .25 HSO_5^-$	1.0E5		Huie and Neta (1987)
A9212_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + HSO_5^- + H^+ \rightarrow 2 HSO_4^- + H^+$	7.1E6		Betterton and Hoffmann (1988)
A9300_a02	TrAa02SSc	$SO_3^{2-} + NO_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 HONO - NO_2$	2.0E7		Clifton et al. (1988)
A9301_a02	TrAa02SSc	$SO_4^- + NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3$	5.0E4		Exner et al. (1992)
A9302_a02	TrAa02SSc	$SO_4^{2-} + NO_3^- \rightarrow NO_3^- + SO_4^-$	1.0E5		Logager et al. (1993)
A9303_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + NO_2 \rightarrow HSO_4^- + 2 HONO - NO_2$	2.0E7		Clifton et al. (1988)
A9304_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + NO_3^- \rightarrow SO_3^- + NO_3^- + H^+$	1.4E9	-2000	Exner et al. (1992)
A9305_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + HNO_4 \rightarrow HSO_4^- + NO_3^- + H^+$	3.1E5		Warneck (1999)
A9400_a02	TrAa02SSc	$SO_3^{2-} + HCHO \rightarrow CH_2OH SO_3^- + OH^-$	1.4E4		Boyce and Hoffmann (1984)
A9401_a02	TrAa02SSc	$SO_3^{2-} + CH_3OOH + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + CH_3OH$	1.6E7	-3800	Lind et al. (1987)
A9402_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + HCHO \rightarrow CH_2OH SO_3^-$	4.3E-1		Boyce and Hoffmann (1984)
A9403_a02	TrAa02SSc	$HSO_3^- + CH_3OOH + H^+ \rightarrow HSO_4^- + H^+ + CH_3OH$	1.6E7	-3800	Lind et al. (1987)
A9404_a02	TrAa02SSc	$CH_2OH SO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + HCHO$	3.6E3		Seinfeld and Pandis (1998)
A9600_a02	TrAa02SCl	$SO_3^{2-} + Cl_2^- \rightarrow SO_3^- + 2 Cl^-$	6.2E7		Jacobi et al. (1996)
A9601_a02	TrAa02SClMbl	$SO_3^{2-} + HOCl \rightarrow Cl^- + HSO_4^-$	7.6E8		Fogelman et al. (1989)
A9602_a02	TrAa02SCl	$SO_4^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + Cl$	2.5E8		Buxton et al. (1999a)
A9603_a02	TrAa02SCl	$SO_4^{2-} + Cl \rightarrow SO_4^- + Cl^-$	2.1E8		Buxton et al. (1999a)
A9604_a02	TrAa02SCl	$HSO_3^- + Cl_2^- \rightarrow SO_3^- + 2 Cl^- + H^+$	4.7E8	-1082	Shoute et al. (1991)
A9605_a02	TrAa02SClMbl	$HSO_3^- + HOCl \rightarrow Cl^- + HSO_4^- + H^+$	7.6E8		see note
A9606_a02	TrAa02SCl	$HSO_5^- + Cl^- \rightarrow HOCl + SO_4^{2-}$	1.8E-3	-7352	Fortnum et al. (1960)
A9700_a02	TrAa02SBr	$SO_3^{2-} + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + SO_3^-$	2.2E8	-649	Shoute et al. (1991)
A9701_a02	TrAa02SBr	$SO_3^{2-} + BrO^- \rightarrow Br^- + SO_4^{2-}$	1.0E8		Troy and Margerum (1991)
A9702_a02	TrAa02SBrMbl	$SO_3^{2-} + HOBr \rightarrow Br^- + HSO_4^-$	5.0E9		Troy and Margerum (1991)
A9703_a02	TrAa02SBr	$SO_4^- + Br^- \rightarrow Br + SO_4^{2-}$	2.1E9		Jacobi (1996)
A9704_a02	TrAa02SBr	$HSO_3^- + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + H^+ + SO_3^-$	6.3E7	-782	Shoute et al. (1991)
A9705_a02	TrAa02SBrMbl	$HSO_3^- + HOBr \rightarrow Br^- + HSO_4^- + H^+$	5.0E9		see note

Table 8: Aqueous phase reactions (...continued)

#	labels	reaction	k_0 [$M^{1-n}s^{-1}$]	$-E_a/R[K]$	reference
A9706_a02	TrAa02SBr	$\text{HSO}_5^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{SO}_4^{2-}$	1.0E0	-5338	Fogelman et al. (1989)
A9800_a02	TrAa02SI	$\text{HSO}_3^- + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{HSO}_4^- + 2 \text{H}^+$	1.7E9		Yiin and Margerum (1990)

*Notes:

A6102: Jacobi (1996) found an upper limit of **6E9** and cite an upper limit from another study of **2E9**. Here, we set the rate coefficient to **1E9**.

A6301: There is also an earlier study by Exner et al. (1992) which found a smaller rate coefficient but did not consider the back reaction.

A7400: Assumed to be the same as for $\text{Br}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2$.

A9105: The rate coefficient for the sum of the paths (leading to either HSO_5^- or SO_4^{2-}) is from Huie and Neta (1987), the ratio 0.28/0.72 is from Deister and Warneck (1990).

A9106: See also: (Huie and Neta, 1987; Warneck, 1991). If this reaction produces a lot of SO_4^- , it will have an effect. However, we currently assume only the stable

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as product. Since $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is not treated explicitly in the mechanism, we use SO_4^{2-} as a proxy. Note that this destroys the mass consistency for sulfur species.

A9205: D. Sedlak, pers. comm. (1993).

A9208: D. Sedlak, pers. comm. (1993).

A9605: assumed to be the same as for $\text{SO}_3^{2-} + \text{HOCl}$.

A9705: assumed to be the same as for $\text{SO}_3^{2-} + \text{HOBr}$.

References

- Abbatt, J. P. D. and Waschewsky, G. C. G.: Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃, and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature, *J. Phys. Chem. A*, 102, 3719–3725, 1998.
- Anderson, L. C. and Fahey, D. W.: Studies with ClONO₂: Thermal dissociation rate and catalytic conversion to NO using an NO/O₃ chemiluminescence detector, *J. Phys. Chem.*, 94, 644–652, 1990.
- Aranda, A., Le Bras, G., La Verdet, G., and Poulet, G.: The BrO + CH₃O₂ reaction: Kinetics and role in the atmospheric ozone budget, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2745–2748, 1997.
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215–290, 1997.
- Atkinson, R.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2233–2307, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J.: Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Web version August 1999, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>, 1999.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, Jr., R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J.: Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Web version March 2005, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>, 2005.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625–4055, 2006.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 981–1191, 2007.
- Bale, C. S. E., Canosa-Mas, C. E., Shallcross, D. E., and Wayne, R. P.: A discharge-flow study of the kinetics of the reactions of IO with CH₃O₂ and CF₃O₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2164–2172, 2005.
- Barker, G. C., Fowles, P., and Stringer, B.: Pulse radiolytic induced transient electrical conductance in liquid solutions, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1509–1519, 1970.
- Barone, S. B., Turnipseed, A. A., and Ravishankara, A. R.: Role of adducts in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfide, *Faraday Discuss.*, 100, 39–54, 1995.
- Bartlett, W. P. and Margerum, D. W.: Temperature dependencies of the Henry’s law constant and the aqueous phase dissociation constant of bromine chloride, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3410–3414, 1999.
- Beckwith, R. C., Wang, T. X., and Margerum, D. W.: Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis, *Inorg. Chem.*, 35, 995–1000, 1996.
- Bedjanian, Y., Laverdet, G., and Le Bras, G.: Low-pressure study of the reaction of Cl atoms with isoprene, *J. Phys. Chem. A*, 102, 953–959, 1998.
- Behnke, W., Scheer, V., and Zetzsch, C.: Production of BrNO₂, Br₂ and ClNO₂ from the reaction between sea spray aerosol and N₂O₅, *J. Aerosol Sci.*, 25, S277–S278, 1994.
- Behnke, W., George, C., Scheer, V., and Zetzsch, C.: Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments, *J. Geophys. Res.*, 102D, 3795–3804, 1997.
- Betterton, E. A. and Hoffmann, M. R.: Oxidation of aqueous SO₂ by peroxymonosulfate, *J. Phys. Chem.*, 92, 5962–5965, 1988.
- Bichsel, Y. and von Gunten, U.: Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4040–4045, 1999.
- Bjergbakke, E., Navartnam, S., Parsons, B. J., and Swallow, A. J.: Reaction between HO₂· and chlorine in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5926–5928, 1981.
- Boyce, S. D. and Hoffmann, M. R.: Kinetics and mechanism of the formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH, *J. Phys. Chem.*, 88, 4740–4746, 1984.
- Braban, C. F., Adams, J. W., Rodriguez, D., Cox, R. A., Crowley, J. N., and Schuster, G.: Heterogeneous reactions of HOI, ICl and IBr on sea salt and sea salt proxies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 3136–3148, 2007.

- Brimblecombe, P. and Clegg, S. L.: Erratum, *J. Atmos. Chem.*, 8, 95, 1989.
- Burkholder, J. B., Orlando, J. J., and Howard, C. J.: Ultraviolet absorption cross sections of Cl_2O_2 between 210 and 410 nm, *J. Phys. Chem.*, 94, 687–695, 1990.
- Buxton, G. V., Kilner, C., and Sellers, R. M.: Pulse radiolysis of HOI and IO^- in aqueous solution. Formation and characterization of I(II), *Proc. Tihany Symp. Radiat. Chem.*, 6, 155–159, 1986.
- Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513–886, 1988.
- Buxton, G. V., McGowan, S., Salmon, G. A., Williams, J. E., and Wood, N. D.: A study of the spectra and reactivity of oxysulphur-radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): A pulse and γ -radiolysis study, *Atmos. Environ.*, 30, 2483–2493, 1996.
- Buxton, G. V., Bydder, M., and Salmon, G. A.: The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution: Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}\cdot + \text{SO}_4^{2-}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 269–273, 1999a.
- Buxton, G. V., Salmon, G. A., and Wang, J. Q.: The equilibrium $\text{NO}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{Cl}\cdot$: A laser flash photolysis and pulse radiolysis study of the reactivity of NO_3 with chloride ion in aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3589–3593, 1999b.
- Canosa-Mas, C. E., King, M. D., Lopez, R., Percival, C. J., Wayne, R. P., Shallcross, D. E., Pyle, J. A., and Daele, V.: Is the reaction between $\text{CH}_3(\text{O})\text{O}_2$ and NO_3 important in the night-time troposphere?, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 2211–2222, 1996.
- Carl, S. A. and Crowley, J. N.: 298 K rate coefficients for the reaction of OH with i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ and C_3H_8 , *Atmos. Chem. Phys.*, 1, 1–7, 2001.
- Chameides, W. L.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, 89D, 4739–4755, 1984.
- Chatfield, R. B. and Crutzen, P. J.: Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry?, *J. Geophys. Res.*, 95D, 22 319–22 341, 1990.
- Chin, M. and Wine, P. H.: A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde, in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, edited by Helz, G. R., Zepp, R. G., and Crosby, D. G., pp. 85–96, A. F. Lewis, NY, 1994.
- Chinake, C. R. and Simoyi, R. H.: Kinetics and mechanism of the complex bromate-iodine reaction, *J. Phys. Chem.*, 100, 1643–1656, 1996.
- Christensen, H. and Sehested, K.: HO_2 and O_2^- radicals at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 92, 3007–3011, 1988.
- Christensen, H., Sehested, K., and Corfitzen, H.: Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, 86, 1588–1590, 1982.
- Christensen, L. E., Okumura, M., Sander, S. P., Salawitch, R. J., Toon, G. C., Sen, B., Blavier, J.-F., and Jucks, K. W.: Kinetics of $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$: Implications for stratospheric H_2O_2 , *Geophys. Res. Lett.*, 29, doi:10.1029/2001GL014525, 2002.
- Citri, O. and Epstein, I. R.: Mechanistic study of a coupled chemical oscillator: the bromate-chlorite-iodide reaction, *J. Phys. Chem.*, 92, 1865–1871, 1988.
- Clifton, C. L., Altstein, N., and Huie, R. E.: Rate constant for the reaction of NO_2 with sulfur(IV) over the pH range 5.3–13, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 586–589, 1988.
- Clyne, M. A. A. and Cruse, H. W.: Atomic resonance fluorescence spectrometry for the rate constants of rapid bimolecular reactions. Part 2. Reactions $\text{Cl} + \text{BrCl}$, $\text{Cl} + \text{Br}_2$, $\text{Cl} + \text{ICl}$, $\text{Br} + \text{IBr}$, $\text{Br} + \text{ICl}$, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 68, 1377–1387, 1972.
- Damschen, D. E. and Martin, L. R.: Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by O_2 , O_3 and H_2O_2 , *Atmos. Environ.*, 17, 2005–2011, 1983.
- Davidovits, P., Hu, J. H., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Entry of gas molecules into liquids, *Faraday Discuss.*, 100, 65–81, 1995.
- Davis, Jr., W. and de Bruin, H. J.: New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1069–1083, 1964.
- De Bruyn, W. J., Shorter, J. A., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Uptake of gas-phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and dimethyl sulfone by aqueous surfaces, *J. Geophys. Res.*, 99D, 16 927–16 932, 1994.
- Deiber, G., George, C., Le Calvé, S., Schweitzer, F., and Mirabel, P.: Uptake study of ClONO_2 and BrONO_2 by halide containing droplets, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1291–1299, 2004.
- Deister, U. and Warneck, P.: Photooxidation of SO_3^{2-} in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 94, 2191–2198, 1990.

- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication 97-4, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1997.
- Dickson, A. G. and Millero, F. J.: A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Res. A*, 34, 1733–1743, 1987.
- Dillon, T. J., Karunanandan, R., and Crowley, J. N.: The reaction of IO with CH_3SCH_3 : Products and temperature dependent rate coefficients by laser induced fluorescence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 847–855, 2006a.
- Dillon, T. J., Tucceri, M. E., and Crowley, J. N.: Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry. Part II. The reactions of IO with CH_3O_2 , CF_3O_2 and O_3 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 5185–5198, 2006b.
- Dillon, T. J., Tucceri, M. E., Sander, R., and Crowley, J. N.: LIF studies of iodine oxide chemistry, part 3. Reactions $\text{IO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OIO} + \text{NO}_2$, $\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$, and $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{products})$: Implications for the chemistry of the marine atmosphere at night., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 1540–1554, 2008.
- Dolson, D. A. and Leone, S. R.: A reinvestigation of the laser-initiated chlorine/hydrogen bromide chain reaction: absolute rate constants and the $v = 2/v = 1$ ratio from chlorine atom + hydrogen bromide \rightarrow hydrogen chloride(v) + bromine atom, *J. Phys. Chem.*, 91, 3543–3550, 1987.
- Edblom, E. C., Györgyi, L., Orbán, M., and Epstein, I. R.: A mechanism for dynamical behavior in the Landolt reaction with ferrocyanide, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4876–4880, 1987.
- Eigen, M. and Kustin, K.: The kinetics of halogen hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1355–1361, 1962.
- Exner, M., Herrmann, H., and Zellner, R.: Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 470–477, 1992.
- Faria, R. B., Lengyel, I., Epstein, I. R., and Kustin, K.: Combined mechanism explaining nonlinear dynamics in bromine(III) and bromine(V) oxidations of iodide ion, *J. Phys. Chem.*, 97, 1164–1171, 1993.
- Fogelman, K. D., Walker, D. M., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Hypochlorite and hypochlorous acid reactions with sulfite, *Inorg. Chem.*, 28, 986–993, 1989.
- Fortnum, D. H., Battaglia, C. J., Cohen, S. R., and Edwards, J. O.: The kinetics of the oxidation of halide ions by monosubstituted peroxides, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 778–782, 1960.
- Furrow, S.: Reactions of iodine intermediates in iodate-hydrogen peroxide oscillators, *J. Phys. Chem.*, 91, 2129–2135, 1987.
- Haag, W. R. and Hoigné, J.: Ozonation of bromide-containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 261–267, 1983.
- Hanson, D. R., Burkholder, J. B., Howard, C. J., and Ravishankara, A. R.: Measurement of OH and HO_2 radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces, *J. Phys. Chem.*, 96, 4979–4985, 1992.
- Herrmann, H., Reese, A., and Zellner, R.: Time resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO_x^- ($x=3, 4, 5$) radical anions in aqueous solution, *J. Mol. Struct.*, 348, 183–186, 1995.
- Herrmann, H., Ervens, B., Nowacki, P., Wolke, R., and Zellner, R.: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *Chemosphere*, 38, 1223–1232, 1999.
- Hoffmann, M. R.: On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone, *Atmos. Environ.*, 20, 1145–1154, 1986.
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., and Staehelin, J.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III Inorganic compounds and radicals, *Wat. Res.*, 19, 993–1004, 1985.
- Holmes, N. S., Adams, J. W., and Crowley, J. N.: Uptake and reaction of HOI and IONO_2 on frozen and dry NaCl/NaBr surfaces and H_2SO_4 , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1679–1687, 2001.
- Hu, J. H., Shi, Q., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Reactive uptake of $\text{Cl}_2(\text{g})$ and $\text{Br}_2(\text{g})$ by aqueous surfaces as a function of Br^- and I^- ion concentration: The effect of chemical reaction at the interface, *J. Phys. Chem.*, 99, 8768–8776, 1995.
- Huie, R. E. and Neta, P.: Rate constants for some oxidations of S(IV) by radicals in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, 21, 1743–1747, 1987.
- Huthwelker, T., Clegg, S. L., Peter, T., Carslaw, K., Luo, B. P., and Brimblecombe, P.: Solubility of HOCl in water and aqueous H_2SO_4 to stratospheric temperatures, *J. Atmos. Chem.*, 21, 81–95, 1995.

- Hynes, A. J. and Wine, P. H.: The atmospheric chemistry of dimethylsulfoxide (DMSO) kinetics and mechanism of the OH + DMSO reaction, *J. Atmos. Chem.*, 24, 23–37, 1996.
- Ingham, T., Bauer, D., Sander, R., Crutzen, P. J., and Crowley, J. N.: Kinetics and products of the reactions BrO + DMS and Br + DMS at 298 K, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7199–7209, 1999.
- Jacob, D. J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxy-monosulfate, *J. Geophys. Res.*, 91D, 9807–9826, 1986.
- Jacobi, H.-W.: Kinetische Untersuchungen und Modellrechnungen zur troposphärischen Chemie von Radikalanionen und Ozon in wässriger Phase, Ph.D. thesis, Universität GH Essen, Germany, 1996.
- Jacobi, H.-W., Herrmann, H., and Zellner, R.: Kinetic investigation of the Cl_2^- radical in the aqueous phase, in: *Air Pollution Research Report 57: Homogenous and hetrogenous chemical Processes in the Troposphere*, edited by Mirabel, P., pp. 172–176, Office for official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996.
- Jayne, J. T., Duan, S. X., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., and Kolb, C. E.: Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces, *J. Phys. Chem.*, 95, 6329–6336, 1991.
- Jefferson, A., Nicovich, J. M., and Wine, P. H.: Temperature-dependent kinetics studies of the reactions $\text{Br}(\text{}^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_3\text{SCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HBr}$. Heat of formation of the CH_3SCH_2 radical, *J. Phys. Chem.*, 98, 7128–7135, 1994.
- Jiang, P.-Y., Katsumura, Y., Nagaishi, R., Domae, M., Ishikawa, K., Ishigure, K., and Yoshida, Y.: Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 1653–1658, 1992.
- Keller-Rudek, H., Koschel, D., Merlet, P., Ohms-Bredemann, U., Wagner, J., and Wietelmann, A.: *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th Edition, Br, Bromine, Supplement Volume B2, Compounds with Oxygen and Nitrogen, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- Kelley, C. M. and Tartar, H. V.: On the system: bromine-water, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5752–5756, 1956.
- Kircher, C. C. and Sander, S. P.: Kinetics and mechanism of HO_2 and DO_2 disproportionations, *J. Phys. Chem.*, 88, 2082–2091, 1984.
- Kohlmann, J.-P. and Poppe, D.: The tropospheric gas-phase degradation of NH_3 and its impact on the formation of N_2O and NO_x , *J. Atmos. Chem.*, 32, 397–415, 1999.
- Kondo, O. and Benson, S. W.: Kinetics and equilibria in the system $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightleftharpoons \text{HBr} + \text{CH}_3\text{OO}$. An upper limit for the heat of formation of the methylperoxy radical, *J. Phys. Chem.*, 88, 6675–6680, 1984.
- Kumar, K. and Margerum, D. W.: Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid, *Inorg. Chem.*, 26, 2706–2711, 1987.
- Lax, E.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- Lee, Y.-N. and Schwartz, S. E.: Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure, *J. Phys. Chem.*, 85, 840–848, 1981.
- Lengyel, I., Li, J., Kustin, K., and Epstein, I. R.: Rate constants for reactions between iodine- and chlorine-containing species: A detailed mechanism of the chlorine dioxine/chlorite reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3708–3719, 1996.
- Lind, J. A. and Kok, G. L.: Correction to “Henry’s law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid” by John A. Lind and Gregory L. Kok, *J. Geophys. Res.*, 99D, 21 119, 1994.
- Lind, J. A., Lazrus, A. L., and Kok, G. L.: Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid, *J. Geophys. Res.*, 92D, 4171–4177, 1987.
- Liu, Q. and Margerum, D. W.: Equilibrium and kinetics of bromine chloride hydrolysis, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1127–1133, 2001.
- Liu, Y., Pimentel, A. S., Antoku, Y., Giles, B. J., and Barker, J. R.: Temperature-dependent rate and equilibrium constants for $\text{Br}\cdot(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}_2^-(\text{aq})$, *J. Phys. Chem. A*, 106, 11 075–11 082, 2002.
- Logager, T., Sehested, K., and Holcman, J.: Rate constants of the equilibrium reactions $\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{NO}_3$ and $\text{SO}_4 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3$, *Radiat. Phys. Chem.*, 41, 539–543, 1993.
- Long, C. A. and Bielski, B. H. J.: Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species, *J. Phys. Chem.*, 84, 555–557, 1980.
- Magi, L., Schweitzer, F., Pallares, C., Cherif, S., , Mirabel, P., and George, C.: Investigation of the uptake rate of ozone and methyl hydroperoxide by water surfaces, *J. Phys. Chem. A*, 101, 4943–4949, 1997.

- Manion, J. A., Huie, R. E., Levin, R. D., Burgess, Jr., D. R., Orkin, V. L., Tsang, W., McGivern, W. S., Hudgens, J. W., Knyazev, V. D., Atkinson, D. B., Chai, E., Tereza, A. M., Lin, C.-Y., Allison, T. C., Mallard, W. G., Westley, F., Heron, J. T., Hampson, R. F., and Frizzell, D. H.: NIST Chemical Kinetics Database (Web Version), <http://kinetics.nist.gov>, 2010.
- Margerum, D. W., Dickson, P. N., Nagy, J. C., Kumar, K., Bowers, C. P., and Fogelman, K. D.: Kinetics of the iodine monochloride reaction with iodide measured by the pulsed-accelerated-flow method, *Inorg. Chem.*, 25, 4900–4904, 1986.
- Marsh, A. R. W. and McElroy, W. J.: The dissociation constant and Henry’s law constant of HCl in aqueous solution, *Atmos. Environ.*, 19, 1075–1080, 1985.
- Martin, L. R. and Damschen, D. E.: Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *Atmos. Environ.*, 15, 1615–1621, 1981.
- Matthew, B. M., George, I., and Anastasio, C.: Hydroperoxyl radical ($\text{HO}_2\cdot$) oxidizes dibromide radical anion ($\cdot\text{Br}_2^-$) to bromine (Br_2) in aqueous solution: Implications for the formation of Br_2 in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/2003GL018572, 2003.
- McCabe, D. C., Gierczak, T., Talukdar, R. K., and Ravishankara, A. R.: Kinetics of the reaction $\text{OH} + \text{CO}$ under atmospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3135–3138, 2001.
- Mössinger, J. C. and Cox, R. A.: Heterogeneous reaction of HOI with sodium halide salts, *J. Phys. Chem. A*, 105, 5165–5177, 2001.
- Nagy, J. C., Kumar, K., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Oxidation of iodide by hypochlorous acid and by nitrogen trichloride measured by the pulsed-accelerated-flow method, *Inorg. Chem.*, 27, 2773–2780, 1988.
- Nakano, Y., Ishiwata, T., and Kawasaki, M.: Rate constants of the reaction of NO_3 with CH_3I measured with use of cavity ring-down spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 109, 6527–6531, 2005.
- Neta, P. and Huie, R. E.: Rate constants for reactions of NO_3 radicals in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 90, 4644–4648, 1986.
- Orlando, J. J. and Tyndall, G. S.: Rate coefficients for the thermal decomposition of BrONO_2 and the heat of formation of BrONO_2 , *J. Phys. Chem.*, 100, 19 398–19 405, 1996.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Bilde, M., Ferronato, C., Wallington, T. J., Vereecken, L., and Peeters, J.: Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethene, *J. Phys. Chem. A*, 102, 8116–8123, 1998.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Fracheboud, J. M., Estupinan, E. G., Haberkorn, S., and Zimmer, A.: The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone, *Atmos. Environ.*, 33, 1621–1629, 1999.
- Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Bertman, S. B., Chen, W., and Burkholder, J. B.: Rate coefficient for the reaction of OH with $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ (MPAN), *Atmos. Environ.*, 36, 1895–1900, 2002.
- Palmer, D. A., Ramette, R. W., and Mesmer, R. E.: The hydrolysis of iodine: Equilibria at high temperatures, *J. Nucl. Mater.*, 130, 280–286, 1985.
- Plane, J. M. C., Joseph, D. M., Allan, B. J., Ashworth, S. H., and Francisco, J. S.: An experimental and theoretical study of the reactions $\text{OIO} + \text{NO}$ and $\text{OIO} + \text{OH}$, *J. Phys. Chem. A*, 110, 93–100, 2006.
- Ponche, J. L., George, C., and Mirabel, P.: Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO_2 , HNO_3 , NO_2 and NH_3 , *J. Atmos. Chem.*, 16, 1–21, 1993.
- Pöschl, U., Canagaratna, M., Jayne, J. T., Molina, L. T., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J.: Mass accommodation coefficient of H_2SO_4 vapor on aqueous sulfuric acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H_2SO_4 in $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10 082–10 089, 1998.
- Régimbal, J.-M. and Mozurkewich, M.: Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH, *J. Phys. Chem. A*, 101, 8822–8829, 1997.
- Rickard, A. and Pascoe, S.: The Master Chemical Mechanism (MCM), <http://mcm.leeds.ac.uk>, 2009.
- Ross, A. B., Mallard, W. G., Helman, W. P., Bielski, B. H. J., Buxton, G. V., Cabelli, D. E., Greenstock, C. L., Huie, R. E., and Neta, P.: NDRL-NIST Solution Kinetics Database: - Ver. 1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1992.
- Rudich, Y., Talukdar, R. K., Imamura, T., Fox, R. W., and Ravishankara, A. R.: Uptake of NO_3 on KI solutions: Rate coefficient for the $\text{NO}_3 + \text{I}^-$ reaction and gas-phase diffusion coefficients for NO_3 , *Chem. Phys. Lett.*, 261, 467–473, 1996.
- Saastad, O. W., Ellermann, T., and Nielsen, C. J.: On the adsorption of NO and NO_2 on cold $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ surfaces, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 1191–1193, 1993.

- Sander, S. P., Friedl, R. R., DeMore, W. B., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Hampson, R. F., Huie, R. E., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., and Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Supplement to evaluation 12: Update of key reactions. Evaluation number 13, JPL Publication 00-3, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>, 2000.
- Sander, S. P., Finlayson-Pitts, B. J., Friedl, R. R., Golden, D. M., Huie, R. E., Kolb, C. E., Kurylo, M. J., Molina, M. J., Moortgat, G. K., Orkin, V. L., and Ravishankara, A. R.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2003.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Keller-Rudek, H., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E., and Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2006.
- Schwartz, S. E. and White, W. H.: Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, in: *Advances in Environmental Science and Engineering*, edited by Pfaflin, J. R. and Ziegler, E. N., vol. 4, pp. 1–45, Gordon and Breach Science Publishers, NY, 1981.
- Schwarz, H. A. and Bielski, B. H. J.: Reactions of HO_2 and O_2^- with iodine and bromine and the I_2^- and I atom reduction potentials, *J. Phys. Chem.*, 90, 1445–1448, 1986.
- Schweitzer, F., Mirabel, P., and George, C.: Uptake of hydrogen halides by water droplets, *J. Phys. Chem. A*, 104, 72–76, 2000.
- Sehested, K., Rasmussen, O. L., and Fricke, H.: Rate constants of OH with HO_2 , O_2^- , and H_2O_2^+ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water, *J. Phys. Chem.*, 72, 626–631, 1968.
- Sehested, K., Holcman, J., and Hart, E. J.: Rate constants and products of the reactions of e_{aq}^- , O_2^- and H with ozone in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 87, 1951–1954, 1983.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- Shoute, L. C. T., Alfassi, Z. B., Neta, P., and Huie, R. E.: Temperature dependence of the rate constants for reaction of dihalide and azide radicals with inorganic reductants, *J. Phys. Chem.*, 95, 3238–3242, 1991.
- Sivakumaran, V., Hölscher, D., Dillon, T. J., and Crowley, J. N.: Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202–399 K) and product pathways (298 K), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4821–4827, 2003.
- Staudinger, J. and Roberts, P. V.: A critical compilation of Henry’s law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions, *Chemosphere*, 44, 561–576, 2001.
- Stimpfle, R. M., Wilmouth, D. M., Salawitch, R. J., and Anderson, J. G.: First measurements of ClOOCl in the stratosphere: The coupling of ClOOCl and ClO in the Arctic polar vortex, *J. Geophys. Res.*, 109, doi:10.1029/2003JD003811, 2004.
- Sutton, H. C. and Downes, M. T.: Reactions of the HO_2 radical in aqueous solution with bromine and related compounds, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 68, 1498–1507, 1972.
- Takami, A., Kato, S., Shimono, A., and Koda, S.: Uptake coefficient of OH radical on aqueous surface, *Chem. Phys.*, 231, 215–227, 1998.
- Taraborrelli, D., Lawrence, M. G., Butler, T. M., Sander, R., and Lelieveld, J.: Mainz Isoprene Mechanism 2 (MIM2): an isoprene oxidation mechanism for regional and global atmospheric modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2751–2777, <http://www.atmos-chem-phys.net/9/2751>, 2009.
- Thomas, K., Volz-Thomas, A., and Kley, D.: Zur Wechselwirkung von NO_3 -Radikalen mit wässrigen Lösungen: Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten, Ph.D. thesis, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, 1993.
- Thornton, J. and Abbatt, J. P. D.: Measurements of HO_2 uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss, *J. Geophys. Res.*, 110D, doi:10.1029/2004JD005402, 2005.
- Troy, R. C. and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Hypobromite and hypobromous acid reactions with iodide and with sulfite and the hydrolysis of bromosulfate, *Inorg. Chem.*, 30, 3538–3543, 1991.
- Troy, R. C., Kelley, M. D., Nagy, J. C., and Margerum, D. W.: Non-metal redox kinetics: Iodine monobromide reaction with iodide ion and the hydrolysis of IBr , *Inorg. Chem.*, 30, 4838–4845, 1991.
- Tyndall, G. S., Staffelbach, T. A., Orlando, J. J., and Calvert, J. G.: Rate coefficients for the reactions of

- OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinetics*, 27, 1009–1020, 1995.
- Tyndall, G. S., Cox, R. A., Granier, C., Lesclaux, R., Moortgat, G. K., Pilling, M. J., Ravishankara, A. R., and Wallington, T. J.: The atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals, *J. Geophys. Res.*, 106D, 12 157–12 182, 2001.
- van den Bergh, H. and Troe, J.: Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO₂ intermediate complexes in iodine recombination, *J. Chem. Phys.*, 64, 736–742, 1976.
- Vogt, R., Crutzen, P. J., and Sander, R.: A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, 383, 327–330, doi:10.1038/383327A0, 1996.
- von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P. J.: Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer, 1. Cloud-free MBL, *J. Geophys. Res.*, 107D, 4341, doi:10.1029/2001JD000942, 2002.
- von Kuhlmann, R.: Tropospheric photochemistry of ozone, its precursors and the hydroxyl radical: A 3D-modeling study considering non-methane hydrocarbons, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany, 2001.
- von Kuhlmann, R., Lawrence, M. G., Crutzen, P. J., and Rasch, P. J.: A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results, *J. Geophys. Res.*, 108D, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nuttall, R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties; Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, suppl. 2, 1982.
- Wagner, I. and Strehlow, H.: On the flash photolysis of bromide ions in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 1317–1321, 1987.
- Wang, T. X. and Margerum, D. W.: Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorg. Chem.*, 33, 1050–1055, 1994.
- Wang, T. X., Kelley, M. D., Cooper, J. N., Beckwith, R. C., and Margerum, D. W.: Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species, *Inorg. Chem.*, 33, 5872–5878, 1994.
- Wang, Y. L., Nagy, J. C., and Margerum, D. W.: Kinetics of hydrolysis of iodine monochloride measured by the pulsed-accelerated-flow method, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 7838–7844, 1989.
- Warneck, P.: Chemical reactions in clouds, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 585–590, 1991.
- Warneck, P.: The relative importance of various pathways for the oxidation of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5471–5483, 1999.
- Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., and Sidebottom, H.: The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 25A, 1–203, 1991.
- Weast, R. C., ed.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61st Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1980.
- Weinstein-Lloyd, J. and Schwartz, S. E.: Low-intensity radiolysis study of free-radical reactions in cloudwater: H₂O₂ production and destruction, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 791–800, 1991.
- Wilhelm, E., Battino, R., and Wilcock, R. J.: Low-pressure solubility of gases in liquid water, *Chem. Rev.*, 77, 219–262, 1977.
- Wine, P. H., Tang, Y., Thorn, R. P., Wells, J. R., and Davis, D. D.: Kinetics of aqueous phase reactions of the SO₄⁻ radical with potential importance in cloud chemistry, *J. Geophys. Res.*, 94D, 1085–1094, 1989.
- Wingenter, O. W., Sive, B. C., Blake, N. J., and Rowland, F. S.: Atomic chlorine concentrations determined from ethane and hydroxyl measurements made over the Central Pacific Ocean, *Eos, Trans. AGU (Abstract Supplement)*, 80, F149–F150, 1999.
- Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., Kolb, C. E., Gardner, J. A., Watson, L. R., van Doren, J. M., Jayne, J. T., and Davidovits, P.: The temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂ on aqueous surfaces, *J. Phys. Chem.*, 93, 1159–1172, 1989.
- Wu, D., Wong, D., and Di Bartolo, B.: Evolution of Cl₂⁻ in aqueous NaCl solutions, *J. Photochem.*, 14, 303–310, 1980.
- Yiin, B. S. and Margerum, D. W.: Nonmetal redox kinetics: reactions of iodine and triiodide with sulfite and hydrogen sulfite and the hydrolysis of iodosulfate, *Inorg. Chem.*, 29, 1559–1564, 1990.
- Yu, X.-Y.: Critical evaluation of rate constants and equilibrium constants of hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 33, 747–763, 2004.
- Zaveri, R. A. and Peters, L. K.: A new lumped structure photochemical mechanism for large-scale applications, *J. Geophys. Res.*, 104D, 30 387–30 415, 1999.
- Zehavi, D. and Rabani, J.: The oxidation of aqueous bromide by hydroxyl radicals. A pulse radiolytic investigation, *J. Phys. Chem.*, 76, 312–319, 1972.

Literaturverzeichnis

- [1] Abbatt, J.P.D.: Heterogeneous reactions of HOBr with HBr and HCl on ice surfaces at 228 K. In: Geophys. Res. Lett. 21 (8) (1994), S. 665–668 2
- [2] Abbatt, J.P.D. ; Waschewsky, G.C.G.: Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃, and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature. In: J. Phys. Chem. 102 (1998), S. 3719–3725 2.1
- [3] Adusei, G.Y. ; Fontijn, A.: Experimental studies of Cl-atom reactions at high temperatures: Cl + H₂ → HCl + H from 291 to 1283 K. In: Symp. Int. Combust. Proc. 25 (1994), S. 801 – 808 A.1
- [4] Andrews, J. E. ; Brimblecombe, P. ; Jickells, T. D. ; Liss, P. S.: An Introduction to Environmental Chemistry. Blackwell Science, 1996 1.1
- [5] Aranda, A. ; LeBras, G. ; Verdet, G. ; Poulet, G.: The BrO + CH₃O₂ reaction: Kinetics and the role in the atmospheric budget. In: Geophys. Res. Lett. 24 (1997), Nr. 22, S. 2745–2748 6
- [6] Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. In: Chem. Rev. 86 (1986), S. 69–201 2
- [7] Atkinson, R.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. In: Atmos. Chem. Phys. 3 (2003), S. 2233 – 2307 3.3, 3.3.1
- [8] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M.: Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure. In: Int. J. Chem. Kinet. 17 (1985), S. 33 – 41 3.3, 3.3.1
- [9] Atkinson, R. ; Baulch, D. L. ; Cox, R. A. ; Hampson, Jr., R. F. ; Kerr, J. A. ; Rossi, M. J. ; Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. In: J. Phys. Chem. Ref. Data 26 (1997), S. 521–1011 A.1
- [10] Atkinson, R. ; Baulch, D. L. ; Cox, R. A. ; Jr, R. F. H. ; Kerr, J. A. ; Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data from Atmospheric Chemistry: Supplement VI. In: Atmos. Environ 26A (1992), Nr. 7, S. 1187 – 1230 2, A.1
- [11] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A. ; Crowley, J.N. ; Hampson, R.F. ; Hynes, R.G. ; Jenkin, M.E. ; Rossi, M.J. ; Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III - gas phase reactions of inorganic halogens. In: Atmos. Chem. Phys. 7 (2007), S. 981–1191 2, 4.2, 5.2.2, 6, 6, 6, A.1
- [12] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A. ; Crowley, J.N. ; Hampson, R.F. ; Hynes, R.G. ; Jenkin, M.E. ; Rossi, M.J. ; Troe, J. ; Wallington, T.J.: data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species. In: Atmos. Chem. Phys 8 (2008), S. 4141–4496 A.1

- [13] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A. ; Crowley, J.N. ; Hampson, R.F. ; Jenkin, R.G. Hynes M. ; Rossi ; Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. In: Atmos. Chem. Phys. 4 (2004), S. 1461 – 1738 2, A.1
- [14] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Cox, R.A. ; Hampson, R.F. J. ; Kerr, J.A. ; Rossi, M.J. ; Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. In: J. Phys. Chem. Ref. Data 27 (1997), S. 1329 – 1499 2, 2
- [15] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; Crowley, R.A. Cox J. ; Jr., R.F. H. ; Kerr, J.A. ; Rossi, M.J. ; Troe, J.: Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. In: Web publication (2001), S. 1 – 56. – IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. Web Version December 2001 2, 6, A.1
- [16] Atkinson, R. ; Baulch, D.L. ; R.A. ; Hampson, Jr., R. F. ; Kerr, J.A ; Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III. In: J. Phys. Chem. Ref. Data 18 (1989), S. 881 – 1097 A.1
- [17] Balzer, N.: Kinetische Untersuchungen der Halogenaktivierung an einer simulierten Salzpfanne in einer Smogkammer. Universität Bayreuth, Forschungsstelle für atmosphärische Chemie, Diss., (2012) 5.3
- [18] Barnes, R.J. ; Sinha, A. ; Michelsen, H.A.: Assessing the contribution of the lowest triplet state to the near-UV absorption spectrum of HOCl. In: J. Phys. Chem. 102 (1998), S. 8855–8859 4.2
- [19] Barrie, L.A. ; Bottenheim, J.W. ; Schnell, R.C. ; Crutzen, P.J. ; Rasmussen, R.A.: Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. In: Nature 334 (1988), S. 138–141 1, 1.2
- [20] Bartlett, W. P. ; Margerum, D. W.: Temperature dependencies of the Henry's law constant and the aqueous phase dissociation constant of bromine chloride. In: Environ. Sci. Technol. 33 (1999), S. 3410–3414 2
- [21] Bartlett, W.P. ; Margerum, D.W.: Temperature dependencies of the Henry's law constant and the aqueous phase dissociation constant of bromine chloride. In: Environ. Sci. Technol. 33 (1999), S. 3410–3414 2.1
- [22] Basco, N. ; Hunt, J.E.: The recombination of iodine atoms in the presence of nitric oxide. In: Int. J. Chem. Kinet. 10 (1978), S. 733 A.1
- [23] Bauer, D. ; Ingham, T. ; Carl, S.A. ; Moortgat, G.K. ; Crowley, J.N.: Ultraviolet-visible absorption cross sections of gaseous HOI and its photolysis at 355 nm. In: J. Phys. Chem. 102 (1998), S. 2857–2864 4.2
- [24] Baulch, D.L. ; Duxbury, J. ; S.J. ; Grant ; Montague, D.C.: Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4 Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species. In: J. Phys. Chem. Ref. Data 10 (1981) A.1
- [25] Becker, E. ; Rahman, M.M. ; Schindler, R.N.: Determination of the rate constants for the gas phase reactions of NO₃ with H, OH and HO₂ radicals at 298 K. In: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992), S. 776 – 783 A.1

- [26] Bedjanian, Y. ; Laverdet, G. ; LeBras, G.: Low-pressure study of the reaction of Cl atoms with isoprene. In: J. Phys. Chem. A 102 (1998), S. 953 – 959 A.1
- [27] Bedjanian, Y. ; LeBras, G. ; Poulet, G.: Rate constants for the reactions $I + \text{OCIO}$, $I + \text{ClO}$, $\text{Cl} + \text{I}_2$ and $\text{Cl} + \text{IO}$ and heat of formation of IO radicals. In: J. Phys. Chem. A 100 (1996), S. 15130 – 15136 A.1
- [28] Bedjanian, Y. ; Riffault, V. ; LeBras, G. ; Poulet, G.: Kinetics and Mechanism of the OH and OD reactions with BrO. In: J. Phys. Chem. A 105 (2001), S. 6154 – 6166 A.1
- [29] Behnke, W.: HMI-Spektrum zur Modellierung. pers. Mitteilung, vor 1999 4.1.3
- [30] Behnke, W. ; George, C. ; Scheer, V. ; Zetzsch, C.: Production and decay of ClNO_2 from the reaction of gaseous N_2O_5 with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments. In: J. Geophys. Res. 102D (1997), S. 3795 – 3804 2
- [31] Behnke, W. ; Holländer, W. ; Koch, W. ; Nolting, F. ; Zetzsch, C.: A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols. In: Atmospheric Environment 22 (1988), S. 1113–1120 3.2.2
- [32] Behnke, W. ; Scheer, V. ; Zetzsch, C.: Production of BrNO_2 , Br_2 and ClNO_2 from the reaction between sea spray aerosol and N_2O_5 . In: J. Aerosol Sci. 25 (1994), S. 277 2
- [33] Behnke, W. ; Zetzsch, C.: Photochemischer Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen in einer Smogkammer. In: Stratmann, H. (Hrsg.): Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt Bd. 1. VDI Verlag, 1989, S. 153–162 4.1.1
- [34] Behnke, W. ; Zetzsch, C.: Is the 'Bromine Explosion' generated from the reaction $\text{BrO} + \text{HO}_2$ alone? 2010. – EGU2010-3250 6
- [35] Betts, R. H. ; Mackenzie, A. N.: Formation and stability of hypobromous acid in perchloric acid solutions of bromine and bromate ions. In: Canadian Journal of Chemistry 29(8) (1951), S. 666–677 2, 2.1, 6
- [36] Bierbach, A. ; Barnes, I. ; Becker, K.H.: Rate coefficients for the gas-phase reactions of bromine radicals with a series of alkenes, dienes, and aromatic hydrocarbons at 298 ± 2 K. In: Int. J. Chem. Kinet. (1996) 3.3
- [37] Blanco, M. B. ; Bejan, I. ; Barnes, I. ; Wiesen, P. ; Teruel, M. A.: FTIR Product distribution study of Cl and OH initiated degradation of methyl Acrylate at atmospheric pressure. In: Environ. Sci. Technol. 44 (2010), S. 7031–7036 2
- [38] Bloss, W. J. ; Rowley, D. M. ; Cox, R. A. ; Jones, R. L.: Rate coefficient for the $\text{BrO} + \text{HO}_2$ reaction at 298 K. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002), S. 3639 2
- [39] Bogumil, K. ; Orphal, J. ; Homann, T. ; Voigt, S. ; Spietz, P. ; Fleischmann, O.C. ; Vogel, A. ; Hartmann, M. ; Bovensmann, H. ; Frerick, J. ; Burrows, J.P.: Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote sensing in the 230–2380 nm region. In: J. Photochem. Photobiol. A.: Photochem. 157 (2003), S. 167–184 1, 4.2
- [40] Bongartz, A. ; Kames, J. ; Welter, F. ; Schurath, U.: Near-UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. In: J. Phys. Chem. 95 (1991), S. 1076–1082 2, 4.2

- [41] Brimblecombe, P. ; Clegg, S.L.: Erratum. In: J. Atmos. Chem. 8 (1989), Nr. 95 2.1
- [42] Bröske, R. ; Zabel, F.: Photochemistry and thermochemistry of INO_2 and IONO_2 . In: Cox, A. (Hrsg.) ; Poulet, G. (Hrsg.) ; Crowley, J. (Hrsg.) ; Rossi, M.J. (Hrsg.) ; Wayne, R.P. (Hrsg.) ; Zabel, F. (Hrsg.): Laboratory experiments of iodine chemistry in the stratosphere - LEXIS. Brussels, 1998 4.2
- [43] Burkholder, J.B. ; Orlando, J.J. ; Howard, C.J.: Ultraviolet absorption cross section of Cl_2O_2 between 210 – 410 nm. In: J. Phys. Chem. 94 (1990), S. 687–695 4.2
- [44] Burkholder, J.B. ; Talukdar, R. ; Ravishankara, A.R. ; Solomon, S.: Temperature dependence of the HNO_3 UV absorption cross sections. In: J. Geophys. Res. 98 (1993), S. 22937–22948 4.2
- [45] Burkholder, J.B. ; Talukdar, R.K. ; Ravishankara, A.R.: Temperature dependence of the ClONO_2 UV absorption spectrum. In: Geophys. Res. Lett. 21 (1994), S. 585–588 4.2
- [46] Burrows, J.P. ; Dehn, A. ; Deters, B. ; Himmelmann, S. ; Richter, A. ; Voigt, S. ; Orphal, J.: Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 1. Temperature-dependent absorption cross-sections of NO_2 in the 231-794 nm range. In: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 60 (1998), S. 1025–1031 4.2
- [47] Bush, G. E. ; Mahoney, R. T. ; Morse, R. J. ; Wilson, K. R.: Translational spectroscopy Cl_2 photodissociation. In: J. Chem. Phys. 21 (1969), S. 837 4.2
- [48] Buxmann, J.: 'Bromine and Chlorine Explosion' in a Simulated Atmosphere. Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik, Diss., (2012) 1, 3.1.6, 3.1.6, 3.2.2
- [49] Buxmann, J. ; Balzer, N. ; Bleicher, S. ; Platt, U. ; Zetzsch, C.: Observations of Bromine Explosions in Smog Chamber Experiments Above a Model Salt Pan. In: International Journal of Chemical Kinetics 44 (2012), S. 312–326 5.3
- [50] Buxmann, J. ; Bleicher, S. ; Zetzsch, C. ; Held, A. ; Sommariva, R. ; von Glasow, R. ; Platt, U. ; Ofner, J.: BrO loss due to secondary organic aerosols. EGU, General Assembly, Vienna, Austria, April 2013 id. EGU2013-5769 3.2.2
- [51] Carter, W. P. L.: Measurement and modeling of NO_x offgasing from FEP teflon chambers / Air Pollution Research Center and College of Engineering Center for Environmental Research and Technology, University of California. – Forschungsbericht 5.1.1
- [52] Chameides, W. L.: The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. In: J. Geophys. Res. 89D (1984), S. 4739 – 4755 2.1
- [53] Chapman, S.: On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. In: Philos. Mag. 10 (1930), S. 369–383 1
- [54] Chen, Y. ; Wang, W. ; Zhu, L.: Wavelength-Dependent Photolysis of Methylglyoxal in the 290 – 440 nm Region. In: J. Phys. Chem. A104 (2000), S. 11126–11131 4.2
- [55] Chen, Y. ; Zhu, L.: The Wavelength Dependence of the Photodissociation of Propionaldehyde in the 280 – 330 nm Region. In: J. Phys. Chem. A 105 (2001), S. 9689–9696 4.2

- [56] Chichinin, A. I.: Isotope effects in the deactivation of $O(^1D)$ Atoms by XCl and XF ($X=H, D$). In: Chem. Phys. Lett. 316 (2000), S. 425 – 432 A.1
- [57] Christensen, L.E. ; Okumura, M. ; Sander, S.P. ; Friedl, R.R. ; Miller, C.E. ; Sloan, J.J.: Measurements of the rate constant of $HO_2 + NO_2 + N_2 \longrightarrow HO_2NO_2 + N_2$ using near-infrared wavelength-modulation spectroscopy and UV-visible absorption spectroscopy. In: J. Phys. Chem. A 108 (2004), S. 80 – 91 A.1
- [58] Clemitshaw, K.C. ; Williams, J. ; Rattigan, O.V. ; Shallcross, D.E. ; Law, K.S. ; Cox, R.A.: Gas-phase ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of several C_2 – C_5 alkyl nitrates. In: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 102 (1996), S. 117–126 4.2
- [59] Clyne, M. A. A. ; Watson, R. T.: Kinetic studies for diatomic free radicals using mass spectrometry. Part 3.—Elementary reactions involving BrO $X^2\Pi$ radicals. In: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 71 (1975), Nr. 1 2
- [60] Clyne, M.A.A. ; Cruse, H.W.: Atomic resonance fluorescence spectrometry for the rate constants of rapid bimolecular reactions. Part 2. -Reactions $Cl+BrCl$, $Cl+Br_2$, $Cl+ICl$, $Br+IBr$, $Br+ICl$. In: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 68 (1972), S. 1377 A.1
- [61] COESA: U.S. Standard Atmosphere. Washington, D.C., U.S.A.: NASA, 1976. http://ccmc.gsfc.nasa.gov/modelweb/atmos/us_standard.html 1.1
- [62] Cotton, F.A. ; Wilkinson, G.: Anorganische Chemie. 4. VCH, 1982 2
- [63] Cox, R. A. ; Derwent, R. G.: The ultra-violet absorption spectrum of gaseous nitrous acid. In: J. Photochem 6 (1977), S. 23 2
- [64] Cox, R.A. ; Hayman, G.D.: The stability and photochemistry of dimers of the ClO radical and implications for Antarctic ozone depletion. In: Nature 332 (1988), S. 796–800 4.2
- [65] Crutzen, P. J.: Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluorochloromethanes CF_2Cl_2 , $CFCl_3$. In: Geophys. Res. Lett. 1 (1974), S. 205–208 1
- [66] Crutzen, P. J.: Estimates of possible variations in total ozone due to natural causes and human activities. In: Ambio 3 (1974), S. 201–210 1
- [67] DeMore, W. B. ; Sander, S. P. ; Howard, C. J. ; Ravishankara, A. R. ; Golden, D. M. ; Kolb, C. E. ; Hampson, R. F. ; Kurylo, M. J. ; Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling No. 12. In: Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, Publication 97-4 (1997) 6
- [68] DeMore, W.B. ; Sander, S.P. ; Golden, D.M. ; Hampson, R.F. ; Kurylo, M.J. ; Howard, C.J. ; Ravishankara, A.R. ; Kolb, C.E. ; Molina, M.J.: Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling: Evaluation No. 11 of the NASA Panel for Data Evaluation / NASA. 1994. – JPL Publication 94-26 A.1
- [69] DeMore, W.B. ; Sander, S.P. ; Golden, D.M. ; Hampson, R.F. ; Kurylo, M.J. ; Howard, C.J. ; Ravishankara, A.R. ; Kolb, C.E. ; Molina, M.J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. In: JPL Publication 97-4 (1997), S. 1 – 266 2.1, 5.2.4, A.1

- [70] Dobis, O. ; Benson, S.W.: Temperature coefficients of rates of ethyl radical reactions with HBr and Br in the 228 – 368 K temperature range at millitorr pressures. In: J. Phys. Chem. A 101 (1997), S. 6030 – 6042 A.1
- [71] Dolson, D.A. ; Klingshirm, M.D.: Laser-initiated chemical chain reactions: termination kinetics of the $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{NO}$ chain system. In: J. Phys. Chem. 97 (1993), S. 6645 – 6649 A.1
- [72] Dolson, D.A. ; Leone, S.R.: A reinvestigation of the laser-initiated Cl_2/HBr chain reaction: Absolute rate constants and the $v = 2/v = 1$ ratio from $\text{Cl} + \text{HBr} \longrightarrow \text{HCl} + \text{Br}$. In: J. Phys. Chem. 91 (1987), S. 3543 A.1
- [73] Donohoue, D.L. ; Bauer, D. ; Cossairt, B. ; Hynes, A.J.: Temperature and pressure dependent rate coefficient for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A pulsed laser photolysis laser induced fluorescence study. In: J. phys. Chem. A. 110 (2006), S. 6623 – 6632 A.1
- [74] Dunlea, E.J. ; Ravishankara, A.R.: Measurement of the rate coefficient for the reaction of $\text{O}(^1\text{D})$ with H_2O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004), S. 3333 – 3340 2, A.1
- [75] Estupinan, E.G. ; Nicovich, J.M. ; Li, J. ; Cunnold, D.M. ; Wine, P.H.: Investigation of N_2O Production from 266, 532 nm Laser Flash Photolysis of $\text{O}_3/\text{N}_2/\text{O}_2$ Mixtures. In: J. Phys. Chem. A 106 (2002), S. 5880 – 5890 A.1
- [76] Fickert, S. ; Adams, J. W. ; Crowley, J. N.: Activation of Br_2 and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions. 104 (1999), S. 23719–23727 5.2.2
- [77] Field, R. J. ; Foersterling, H.D.: On the oxybromine chemistry rate constants with cerium ions in the Field-Koeroes-Noyes mechanism of the Belousov-Zhabotinskii reaction: the equilibrium $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{BrO} + \text{H}_2\text{O}$. In: J. Phys. Chem. 90 (1986), S. 5400–5407 6
- [78] Finlayson-Pitts, B.: The Tropospheric Chemistry of Sea Salt - A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr . In: J Chem Rev 103 (2003), S. 4801 5.3, 6
- [79] Fishman, J. ; Crutzen, P.J.: The origin of ozone in the troposphere. In: Nature 274 (1978), S. 855–858 2
- [80] Frenzel, A. ; Scheer, V. ; Sikorski, R. ; George, Ch. ; Behnke, W. ; Zetzsch, C.: Heterogeneous Interconversion Reactions of BrNO_2 , ClNO_2 , Br_2 , and Cl_2 . In: J. Phys. Chem. A 102 (1998), S. 1329–1337 3.2.3
- [81] Frieß, U.: Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases at Neumayer-Station, Antarctica, Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg, Dissertation, 2001 1
- [82] Ganske, J.A. ; Berko, H.N. ; Finlayson-Pitts, B.J.: Absorption cross sections for gaseous ClNO_2 and Cl_2 at 298 K: Potential organic oxidant source in the marine troposphere. In: J. Geophys. Res. 97 (1992), S. 7651–7656 4.2
- [83] Gardner, E. P. ; Sperry, P. D. ; Calvert, J. G.: Primary Quantum Yields of NO_2 Photodissociation. In: J. Geophys. Res. A 92 (1987), S. 6642–6652. – (Table III, recommendation. Data of Harker, Ho and Ratto was explicitly rejected) 4.2

- [84] George, Ch. ; Ponche, J.L. ; Mirabel, Ph. ; Behnke, W. ; Scheer, V. ; Zetzsch, C.: Study of the Uptake of N_2O_5 by Water and NaCl Solutions. In: J. Phys. Chem 98 (1994), S. 8780–8784 2
- [85] Ghosal, S. ; Shbeeb, A. ; Hemminger, J. C.: Surface segregation of bromine in bromide doped NaCl: Implications for the seasonal variations in Arctic ozone. In: Geophys. Res. Lett. 27 (2000), Nr. 13, S. 1879. – doi:10.1029/2000GL011381 5.3
- [86] Gierczak, T. ; Burkholder, J.B. ; Bauerle, S. ; Ravishankara, A.R.: Photochemistry of acetone under atmospheric conditions. In: Chem. Phys. 231 (1998), S. 229–244 4.2
- [87] Gierczak, T. ; Burkholder, J.B. ; Talukdar, R.K. ; Mellouki, A. ; Barone, S.B. ; Ravishankara, A.R.: Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein. In: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 110 (1997), S. 1–10 4.2
- [88] Gillotay, D. ; Jenouvrier, A. ; Coquart, B. ; Mérienne, M.F. ; Simon, P.C.: Ultraviolet absorption cross-section of bromoform in the temperature range 295 – 240 K. In: Planet. Space Sci. 37 (1989), S. 1127–1140. – 190-284 nm 4.2
- [89] Gillotay, D. ; Simon, P.C.: Ultraviolet absorption cross-sections of photoactive species of stratospheric interest. Part 1 : The Halocarbons. In: Aeronomica Acta 356 (1990), S. 1–173 4.2
- [90] Gillotay, D. ; Simon, P.C. ; Dierickx, L.: Temperature dependence of ultraviolet absorption cross-sections of brominated methanes and ethanes. In: Quadrennial Ozone Symposium Bd. 335. Göttingen, BRD, 1988, S. 1–25 4.2
- [91] Goldfarb, L. ; Harwood, M.H. ; Burkholder, J.B. ; Ravishankara, A. R.: Reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with ClONO_2 : Rate Coefficients and Yield of NO_3 Product. 1998. – Forschungsbericht. – 8556–8563 S. 4.2
- [92] Haag, Werner R. ; Hoigne, Juerg.: Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. In: Environ. Sci. Technol. 17 (1983), 5, S. 261–267 2
- [93] Hansen, J.C. ; Y. Li, Z. L. ; Francisco, J.S.: On the Mechanism of the $\text{BrO} + \text{HBr}$ Reaction. In: Chem. Phys. Lett. 314 (1999), S. 341–346 A.1
- [94] Hanson, D. R. ; Burkholder, J. B. ; Howard, C. J. ; Ravishankara, A. R.: Measurement of OH and HO_2 radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces. In: J. Phys. Chem. 96 (1992), S. 4979 – 4985 2.1
- [95] Hanson, D.R. ; Ravishankara, A. R. ; Lovejoy, E.R.: Reaction of BrONO_2 with H_2O on submicron sulfuric acid aerosol and the implications for the lower stratosphere. In: J. Geophys. Res. 101D (1996), S. 9063–9069 2.1
- [96] Harwood, M.H. ; Burkholder, J. B. ; Ravishankara, A.R.: Photodissociation of BrONO_2 and N_2O_5 : quantum yields for NO_3 production at 248, 308 and 352.5 nm. In: J. Phys. Chem. A 102 (1998), S. 1309 – 1317 A.1
- [97] Harwood, M.H. ; Burkholder, J.B. ; Ravishankara, A.R.: Photodissociation of BrONO_2 and N_2O_5 : Quantum yields for NO_3 production at 248, 308, and 352.5 nm. In: J. Phys. Chem. 102 (1998), S. 1309–1317 4.2

- [98] Harwood, M.H. ; Jones, R.L. ; Cox, R.A. ; Lutman, E. ; Rattigan, O.V.: Temperature-dependent absorption cross sections of N_2O_5 . In: J. Photochem. Photobiol. 73 (1993), S. 167–175 4.2
- [99] Hausmann, M. ; Platt, U.: Spectroscopic measurements of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiments. In: J. Geophys. Res. 99 (1994), S. 25399–25413 1
- [100] Hegels, E. ; Crutzen, P. J. ; Klüpfel, T. ; Perner, D. ; Burrows, P. J.: Global distribution of atmospheric bromine monoxide from GOME on earth-observing satellite ERS 2. In: Geophys. Res. Lett. 25 (1998), S. 3127–3130 1
- [101] Helland, J. ; Kleffmann, J. ; Kurtenbach, R. ; Wiesen, P.: A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere. In: Environ. Sci. Technol. 35 (2001), S. 3207–3212 3.1.8
- [102] Holla, R.: Reactive halogen species above salt lakes and salt pans, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Diss., (2013) 1
- [103] Hu, J.H. ; Shi, Q. ; Davidovits, P. ; Worsnop, D.R. ; Zahniser, M.S. ; Kolb, C.E.: Reactive uptake of $\text{Cl}_2(\text{g})$ and $\text{Br}_2(\text{g})$ by aqueous surfaces as a function of Br^- and I^- ion concentration: The effect of chemical reaction at the interface. In: J. Phys. Chem. 99 (1995), S. 8768–8776 2.1
- [104] Hucher, M. ; Oberlin, A. ; Hobast, R.: Adsorption de vapeur d'eau sur les faces de quelques halogénures alcalins. In: Bull Soc Fr Mineral Cristallogr 90 (1967), S. 320 6
- [105] Hunter, T.F. ; Kristjansson, K.S.: Optoacoustic method of measuring reaction rates of the radicals CH_3 , CD_3 , C_2H_5 and CH_2I with I and I_2 . In: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 78 (1982), S. 2067 – 2076 A.1
- [106] Huthwelker, T. ; Clegg, S.L. ; Peter, T. ; Carslaw, K. ; Luo, B.P. ; Brimblecombe, P.: Solubility of HOCl in water and aqueous H_2SO_4 to stratospheric temperatures. In: J. Atmos. Chem. 21 (1995), S. 81–95 2.1
- [107] Hönninger, G. ; Bobrowski, N. ; Palenque, E.R. ; Torrez, R. ; Platt, U.: Reactive bromine and sulfur emissions at Salar de Uyuni, Bolivia. In: Geophys. Res. Lett. 31 (2004), Nr. 4 1
- [108] I., I. B. ; Bastian, V. ; Becker, K. H. ; Overath, R. ; Tong, Z.: Rate constants for the reactions of Br atoms with a series of alkanes, alkenes, and alkynes in the presence of O_2 . In: Int. J. Chem. Kinet. 21(7) (1989), S. 499–517 3.3
- [109] IUPAC: Data Sheet PBr 9 / Subcommittee on gas kinetic data evaluation. Version: 2000. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/PBr9_br2+hv.pdf. 2000. – Forschungsbericht 4.2
- [110] IUPAC: Data Sheet P 1 / IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation. Version: 2002. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/P1_HCHO+hv.pdf. 2002. – Forschungsbericht 4.2
- [111] IUPAC: Data Sheet P 12 / IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation. Version: 2002. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/P12_CH3OOH+hv.pdf. 2002. – Forschungsbericht 4.2

- [112] IUPAC: Data Sheet P 7 / IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation. Version: 2005. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/P7_CH3COCH3+hv.pdf. 2005. – Forschungsbericht 4.2
- [113] IUPAC: Data Sheet VI.A2.16 / Subcommittee on gas kinetic data evaluation. Version: 2010. http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/datasheets/pdf/Cl2+Cl-Br-_VI.A2.16.pdf. 2010. – Forschungsbericht 2
- [114] Jaenicke, R.: Aerosol Physics and Chemistry. Heidelberg : Springer, 1988. – 391–457 S. 1.1
- [115] Jenkin, M.E. ; 1997, S.M. S.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development. In: Atmospheric Environment 31 (1997), S. 81–104 3.3.1
- [116] Johnston, H.S. ; Davis, H. F. ; Lee, Y. T.: NO₃ Photolysis Product Channels: Quantum Yields from Observed Energy Thresholds. In: J. Phys. Chem. 100 (1996), S. 4713–4723 4.2
- [117] J.W., Bottenheim ; Fuentes, J.D. ; Tarasick, D.W. ; K.G., Anlauf: Dynamics and Vertical Distribution of Ozone in the Arctic Lower Troposphere During Winter and Spring 2000 (ALERT 2000). In: Atm. Env. 36 (2002), S. 2535–2544 1
- [118] Karunanandan, R. ; Hölscher, D. ; Dillon, T.J. ; Horowitz, A. ; Crowley, J.N.: Reaction of OH with glycolaldehyde, HOCH₂CHO: Rate coefficients (240 – 362 K) and mechanism. In: J. Phys.Chem. A 111 (2007), S. 897–908 4.2
- [119] Kelley, C. M. ; Tartar, H. V.: On the system: bromine-water. In: J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), S. 5752–5756 2
- [120] Kercher, J. P. ; Riedel, T. P. ; Thornton, J. A.: Chlorine activation by N₂O₅: simultaneous, in situ detection of ClNO₂ and N₂O₅ by chemical ionization mass spectrometry. In: Atmos. Meas. Tech. 2 (2009), S. 193–204 3.1.9
- [121] Knight, G. ; Ravishankara, A.R. ; Burkholder, J.B.: Laboratory studies of OBrO. In: J. Phys. Chem. A 104 (2000), S. 11121–11125 4.2
- [122] Koepke, P. ; Anwender, A. D. ; Mech, M. ; Oppenrieder, A. ; Reuder, J. ; Ruggaber, A. ; Schreier, M. ; Schwander, H. ; Schween, J.: Actual state of the UV radiation transfer model package STAR. In: Fischer, H. (Hrsg.) ; Sohn, B. J. (Hrsg.): IRS 2004: Current Problems in Atmospheric Radiation. Busan, Korea : Deepak publishing, 2006 1.1, 4.1.3
- [123] Kok, J.A. Lind G.: Correction to Henry's law determinations for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid. In: J. Geophys. Res. 99D (1994), S. 21119 2.1
- [124] Kondo, O. ; Benson, S.W.: Kinetics and equilibria in the system Br + CH₃OOH → HBr + CH₃OO. An upper limit for the heat of formation of the methylperoxy radical. In: J. Chem. Phys. 88 (1984), S. 6675 A.1
- [125] Kreher, K. ; Johnston, P. V. ; Wood, S. W. ; Platt, U.: Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights (78 degS), Antarctica. 24 (1997), S. 3021–3024 1, 1

- [126] Lee, Y. N. ; Schwartz, S.E.: Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure. In: J. Phys. Chem. 85 (1981), S. 840 – 848 2.1
- [127] Leighton, P. A.: Photochemistry of air pollution. New York : Academic Press, 1961 2
- [128] Lin, C.-L. ; Rohatgi, N.K. ; DeMore, W.B.: Ultraviolet absorption cross sections of hydrogen peroxide. In: Geophys. Res. Lett. 5 (1978), S. 113–115 4.2
- [129] Madronich, S. ; Flocke, S.: The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In: Boule, Pierre (Hrsg.): The handbook of environmental chemistry Bd. 2L. Springer, 1999, S. 1–26 4.1.3
- [130] Maric, D. ; Burrows, J.P. ; Meller, R. ; Moortgat, G.K.: Visible absorption spectra of molecular chlorine. In: J. Photochem. Photobiol. : Chem 70 (1993), S. 205–214 4.1.1, 4.4, 4.2
- [131] Maric, D. ; Burrows, J.P. ; Moortgat, G.K.: A study of the UV-visible absorption spectra of Br₂ and BrCl. In: J. Photochem. Photobiol. 83 (1994), S. 179–192 4.2
- [132] Martinez, R.D. ; Buitrago, A.A. ; Howell, N.W. ; Hearn, C.H. ; Joens, J.A.: The near UV absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones. In: Atmos. Environ. 26A (1992), S. 785–792 4.2
- [133] Matsumi, Y. ; Comes, F.J. ; Hancock, G. ; Hofzumahaus, A. ; Hynes, A.J. ; Kawasaki, M. ; Ravishankara, A.R.: Quantum yields for production of O(¹D) in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data. In: J. Geophys. Res. 107 (2002). <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000510>. – DOI 10.1029/2001JD000510 2, 4.2
- [134] Meller, R. ; Moortgat, G.K.: Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. In: J. Geophys. Res. D 105 (2000), S. 7089–7101 4.2
- [135] Meller, R. ; Raber, W. ; Crowley, J.N. ; Jenkin, M.E. ; Moortgat, G.K.: The UV-visible absorption spectrum of methylglyoxal. In: J. Photochem. Photobiol. 62 (1991), S. 163–171 4.2
- [136] Mellouki, A. ; Laverdet, G. ; Jourdain, J. L. ; Poulet, G.: Kinetics of the reactions Br + NO₂ + M and I + NO₂⁺M. In: Int. J. Chem. Kinet. 21 (1989) 2
- [137] Meyrahn, H. ; Moortgat, G. K. ; Warneck, P.: The Photolysis of Acetaldehyde Under Atmospheric Conditions. In: XVth Informal Conference on Photochemistry. Stanford, California : Stanford Research Institute, July 1982, S. 65 4.2
- [138] Mitchell, T.J. ; Gonzalez, A.C. ; Benson, S.W.: Very low pressure reactor study of the H + HBr → H₂ + Br reaction. In: J. Phys. Chem. A 99 (1995), S. 16960 – 16966 A.1
- [139] Molina, L.T. ; Molina, M.J.: UV absorption cross sections of HO₂NO₂ acid vapor. In: J. Photochem. 15 (1981), S. 97–108 4.2
- [140] Molina, L.T. ; Molina, M.J. ; Rowland, F.S.: Ultraviolet absorption cross sections of several brominated methanes and ethanes of atmospheric interest. In: J. Phys. Chem. 86 (1982), S. 2672–2676 4.2

- [141] Moortgat, G.K. ; Meller, R. ; Schneider, W.: Temperature dependence (256 – 296 K) of the absorption cross-sections of bromoform in the wavelength range 285 - 360 nm. In: Niki, H. (Hrsg.) ; Becker, K.H. (Hrsg.): *The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions*, Springer-Verlag, Berlin, 1993, S. 359–369 4.2
- [142] Murayama, S. ; Nakazawa, T. ; Tanaka, M. ; Aoki, S. ; Kawaguchi, S.: Variations of tropospheric ozone concentration over Syowa Station, Antarctica. In: *Tellus* 44B (1992), S. 262–272 1
- [143] Mössinger, J.C. ; Rowley, D.M. ; Cox, R.A.: The UV-visible absorption cross-sections of IONO_2 . In: *Atmos. Chem. Phys.* 2 (2002), S. 227–234 4.2
- [144] Mössinger, J.C. ; Shallcross, D.E. ; Cox, R.A.: UV-VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH_2Br_2 , CH_2I_2 and CH_2BrI . In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998), S. 1391–1396 4.2
- [145] Nickolaisen, S. ; Friedel, R. ; Sander, S.: Kinetics and mechanism of the $\text{ClO} + \text{ClO}$ reaction: pressure and temperature dependence of the bimolecular and termolecular channels and thermal decomposition of chlorine peroxide. In: *J. Phys. Chem* 71 (1994), S. 937–942 A.1
- [146] Nicovich, J.M. ; Wine, P.H.: Temperature-dependent absorption cross sections for hydrogen peroxide vapor. In: *J. Geophys. Res.* 93 (1988), S. 2417–2421 4.2
- [147] Noziere, B. ; Lesclaux, R. ; Hurley, M.D ; Dearth, M.A. ; Wallington, T.J.: A kinetic and mechanistic study of the self-reaction and reaction with HO_2 of the benzylperoxy radical. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 2864 – 2873 3.3
- [148] Ofner, J. ; Krüger, H.-U. ; Grothe, H. ; Schmitt-Kopplin, P. ; Whitmore, K. ; Zetzsch, C.: Physico-chemical characterization of SOA derived from catechol and guaiaicol – a model substance for the aromatic fraction of atmospheric HULIS. In: *Atmos. Chem. Phys.* 11 (2011), S. 1–15 2
- [149] Orkin, V.L. ; Khamaganov, V.G. ; Guschin, A.G. ; Huie, R.E. ; Kurylo, M.J.: Atmospheric fate of chlorobromomethane: Rate constant for the reaction with OH, UV spectrum, and water solubility. In: *J. Phys. Chem.* 101 (1997), S. 174–178 4.2
- [150] Orlando, J.J. ; Burkholder, J.B.: Gas phase UV/visble absorption spectra of HOBr and Br_2O . In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 1143–1150 4.2
- [151] Palm, W. U. ; Elend, M. ; Krüger, H. U. ; Zetzsch, C.: OH Radical Reactivity of Airborne Terbutylazine Adsorbed on Inert Aerosol. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), S. 3389–3396 4.1.1, 4.1.3
- [152] Permien, T. ; Vogt, R. ; Schindler, R.N.: Absorption spectra of HOCl and Cl_2O_2 . In: Cox, R.A. (Hrsg.) ; Environmental Research Program of the CEC (Veranst.): *Mechanics of gas phase and liquid phase chemical transformations. Air Pollution Report Bd. 17* Environmental Research Program of the CEC, 1988, S. 149–153 4.2
- [153] Peters, S. J. ; Ewing, G. E.: Water on Salt: An Infrared Study of Adsorbed H_2O on NaCl under Ambient Conditions. In: *J Phys Chem* 101 (1997), S. 10880 6
- [154] Plane, J.M.C. ; Joseph, D.M. ; Allan, B.J. ; Ashworth, S.H. ; Francisco, J.S.: An experimental and theoretical study of the reactions $\text{OIO} + \text{NO}$ and $\text{OH} + \text{OH}$. In: *J. Phys. Chem. A* 110 (2006), S. 93 – 100 A.1

- [155] Platt, U. ; Lehrer, E.: Arctic Tropospheric Ozone Chemistry, ARCTOC, Final Report of the EU-Project No. EV5V-CT93-0318, Heidelberg. 1997 2
- [156] Platt, U. ; Stutz, J.: Differential Optical Absorption Spectroscopy (Principles and Applications). Springer, 2004 3.1.6
- [157] Ponche, J.L. ; George, C. ; Mirabel, P.: Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃. In: J. Atmos. Chem 16 (1993), S. 1–21 2.1
- [158] Poulet, G. ; Laverdet, G. ; G ; Bras, Le: Kinetics and products of the reaction of hydroxyl radical with molecular bromine. In: Chem. Phys. Lett. 94 (1983), S. 129 2
- [159] Poulet, G. ; Laverdet, G. ; LeBras, G.: Kinetics of the reactions of atomic bromine with HO₂ and HCHO at 298 K. In: J. Chem. Phys. 80 (1984), S. 1992 A.1
- [160] Rasmussen, A. ; Kilisholm, S. ; Sørensen, J. H. ; Mikkelsen, I. S.: Analysis of tropospheric ozone measurements in Greenland. In: Tellus 49B (1997), Nr. 5, S. 510–521 1
- [161] Rattigan, O. ; Lutman, R.L. ; Jones, R.L. ; Cox, R.A.: Temperature-dependent absorption cross-sections of gaseous nitric acid and methyl nitrate. In: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 66 (1992), S. 313–326 4.2
- [162] Rattigan, O.V. ; Shallcross, D.E. ; Cox, R.A.: UV absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of CF₃I, CH₃I, C₂H₅I and CH₂ICl. In: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997), S. 2839–2846 4.2
- [163] Richter, A. ; Wittrock, F. ; Burrows, J.P.: GOME measurements of tropospheric BrO in northern hemispheric spring. In: Ann. Geophys. Suppl. II 16 (1998), S. C721 1
- [164] Richter, Andreas: GOME-2 data. http://www.iup.uni-bremen.de/doas/scia_data_browser.htm, 2011. – Abgerufen am 19.06.2012 1.3
- [165] Roberts, J.M.: Review article: The atmospheric chemistry of organic nitrates. In: Atmos. Environ. 24A (1990), S. 243–287 4.2
- [166] Roberts, J.M. ; Fajer, R.W.: UV absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes. In: Environ. Sci. Technol. 23 (1989), S. 945–951 4.2
- [167] Robertson, R. ; Smith, G.P.: Temperature dependence of O + OH at 136 – 377 K using ozone photolysis. In: J. Phys. Chem. A (2006) A.1
- [168] Roehl, C.M. ; Burkholder, J.B. ; Moortgat, G.K. ; Ravishankara, A.R. ; Crutzen, P.J.: Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides. In: J. Geophys. Res. 102 (1997), S. 12819–12829 4.2
- [169] Rosa, M. B.: Untersuchungen heterogener troposphärenrelevanter Reaktionen von Schwefel- und Halogenverbindungen, Fachbereich Chemie der Universität Hannover, Diss., 2003 2, 2, 2.1, 2.2
- [170] Roscoe, H.K. ; Roscoe, J.: Polar tropospheric ozone deletion events observed in the International Geophysical Year of 1958. 6 (2006), S. 3303–3314 1

- [171] Röth, E.-P.: Ozonloch – Ozonsmog: Grundlagen der Ozonchemie. Mannheim : BI Taschenbuchverlag, 1994 1
- [172] Rudich, Y. ; Talukdar, R.K. ; Imamura, T. ; Fox, R.W. ; Ravishankara, A.R.: Uptake of NO_3 on KI solutions: Rate coefficient for the $\text{NO}_3 + \text{I}^-$ reaction and gas-phase diffusion coefficients for NO_3 . In: Chem. Phys. Lett. 261 (1996), S. 467–473 2.1
- [173] Saastad, O.W. ; Ellermann, T. ; Nielsen, C.J.: On the adsorption of NO and NO_2 on cold $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ surfaces. In: Geophys. Res. Lett. 20 (1993), S. 1191–1193 2.1
- [174] Saiz-Lopez, A. ; Saunders, R.W. ; Joseph, D.M. ; Ashworth, S.H. ; Plane, J.M.C.: Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I_2 . In: Atmos. Chem. Phys. 4 (2004), S. 1443–1450 4.2
- [175] Sander, R. ; Baumgaertner, A. ; Gromov, S. ; Harder, H. ; Jöckel, P. ; Kerkweg, A. ; Kubistin, D. ; Regelin, E. ; Riede, H. ; Sandu, A. ; Taraborrelli, D. ; Tost, H. ; ; Xie, Z.-Q.: The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0. In: Geosci. Model Dev. 4 (2011), S. 373–380. – www.geosci-model-dev.net/4/373/2011/ 2.1, 3.3, 3.3.2
- [176] Sander, R. ; Crutzen, P. J.: Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea. In: J. Geophys. Res.: Atmospheres 101 (1996), S. 522–532 2.1
- [177] Sander, R. ; Keene, W. C. ; Pszenny, A. A. P. ; Arimoto, R. ; Ayers, G. P. ; Baboukas, E. ; Caaney, J. M. ; Crutzen, P. J. ; Duce, R. A. ; Hönninger, G. ; Huebert, B. J. ; Maenhaut, W. ; Mihalopoulos, N. ; Turekian, V. C. ; Dingenen, R. V.: Inorganic bromine in the marine boundary layer: a critical review. In: Atmos. Chem. Phys 3 (2003), S. 1301–1336 2.1
- [178] Sander, S. P. ; Ravishankara, A. R. ; Friedl, R. R. ; Golden, D. M. ; Kurylo, M. J. ; Molina, M. J. ; Moortgat, G. K. ; Keller-Rudek, H. ; Wine, P. H. ; Huie, R. E. ; J. Finlayson-Pitts, B. ; Orkin, V. L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation / NASA/Jet Propulsion Laboratory. 2006 (15). – Forschungsbericht 4.2
- [179] Sander, S. P. ; Ray, G. W. ; Watson, R. T.: Kinetics study of the pressure dependence of the $\text{BrO} + \text{NO}_2$ reaction at 298 K. In: J. Phys. Chem. 85 (1981), S. 199 2
- [180] Sander, S. P. ; Watson, R. T.: Kinetics and mechanism of the disproportionation of bromine oxide (BrO) radicals. In: J. Phys. Chem. 85 (1981), S. 4000 – 4007 2
- [181] Sander, S.P.: Temperature dependence of the NO_3 absorption spectrum. In: J. Phys. Chem 90 (1986), S. 4135–4142. – normalized to the average of the values reported by S.P. Sander, "Temperature dependence of the NO_3 absorption spectrum," J. Phys. Chem. 90, 4135-4142 (1986), and R.J. Yokelson, J.B. Burkholder, R.W. Fox, R.K. Talukdar, and A.R. Ravishankara, "Temperature dependence of the NO_3 absorption spectrum," J. Phys. Chem. 98, 13144-13150 (1994). 4.2
- [182] Sander, S.P. ; Friedl, R.R.: Kinetics and product studies of the reaction $\text{ClO} + \text{BrO}$ using flash photolysis - ultraviolet absorption. In: J. Phys. Chem. 93 (1989), S. 4764–4771 4.2
- [183] Saunders, S.M. ; Jenkin, M.E.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. In: Atmos. Chem. Phys. 3 (2003), S. 161–180. 2, 3.3.1, 4.3

- [184] Scheer, V. ; Frenzel, A. ; Behnke, W. ; Zetzsch, C. ; Magi, L. ; George, Ch. ; Mirabel, Ph.: Uptake of Nitrosyl Chloride (NOCl) by Aqueous Solutions. In: J. Phys. Chem. A.101 (1997), S. 9359–6
- [185] Scheffler, D. ; Grothe, H. ; Willner, H. ; Frenzel, A. ; Zetzsch, C.: Properties of pure nitryl bromide. Thermal behavior, UV/Vis and FTIR spectra, and photoisomerization to trans-BrONO in an Argon matrix. In: Inorg. Chem. 36 (1997), S. 335–338 4.2
- [186] Schwartz, S.E. ; White, W.H.: Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. In: Pfafflin, J. R. (Hrsg.) ; Ziegler, E.N. (Hrsg.): Advances in Environmental Science and Engineering Bd. 4. New York : Gordon and Breach SciencePublishers, 1981, S. 1–45 2.1
- [187] Schweitzer, F. ; Mirabel, P. ; George, C.: Uptake of hydrogen halides by water droplets. In: J. Phys. Chem. 104 (2000), S. 72–76 2.1
- [188] Schütze, M. ; Herrmann, H.: Determination of phase transfer parameters for the uptake of HNO₃, N₂O₅ and O₃ on single aqueous drops. In: J. Phys. Chem 4 (2002), S. 60–2
- [189] Seery, D.J. ; Britton, D.: The continuous absorption spectra of chlorine, bromine, bromine chloride, iodine chloride, and iodine bromide. In: J. Phys. Chem. 68 (1964), S. 2263–2266 4.2
- [190] Semadeni, M. ; Stocker, D.W. ; Kerr, J.A.: The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tropospheric conditions. In: Int. J. Chem. Kinet. 27 (1995), S. 287–304 3.3
- [191] Shi, J. ; Bernhard, M.J.: Kinetic studies of Cl-atom reactions with selected aromatic compounds using the photochemical reactor-FTIR spectroscopy technique. In: Int. J. Chem. Kinet. 29 (1997), S. 349–358 3.3
- [192] Siekmann, F.: Freisetzung von photolabilen und reaktiven Halogenverbindungen aus salzhaltigen Aerosolen unter simulierten und troposphärischen Reinluftbedingungen in einer Aerosol-Smogkammer, Forschungsstelle für atmosphärische Chemie, Universität Bayreuth, Diss., 2008 3.1.5, 3.3, 4.1.3
- [193] Singer, R.J. ; Crowley, J.N. ; Burrows, J.P. ; Schneider, W. ; Moortgat, G.K.: Measurement of the absorption cross-section of peroxyacetic acid between 210 and 330 nm in the range 253–298 K. In: J. Photochem. Photobiol. 48 (1989), S. 17–32 4.2
- [194] Solberg, S. ; Schmidbauer, N. ; Semb, A. ; Stordal, F. ; Hov, Ø.: Boundary layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic. In: J. Atmos. Chem. 23 (1996), S. 301–332 1
- [195] Soller, R. ; Nicovich, J. M. ; Wine, P. H.: Bromine Nitrate Photochemistry: Quantum Yields for O, Br, and BrO Over the Wavelength Range 248–355 nm. In: J. Phys. Chem 106 (2002), S. 8378–8385 4.2
- [196] Sparks, D.L.: Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, 1995 1.4
- [197] Spietz, P. ; Martin, J.C. G. ; Burrows, J.P.: Spectroscopic studies of the I₂/O₃ photochemistry. Part 2. Improved spectra of iodine oxides and analysis of the IO absorption spectrum. In: J. Photochem. Photobiol. 176 (2005), S. 50–67 4.2

- [198] Stevenson, D. S. ; Dentener, F. J. ; Schultz, M. G. ; Ellingsen, K. ; Noije, T. P. C. ; Wild, O. ; Zeng, G. ; Amann, M. ; Atherton, C. S. ; Bell, N. ; Bergmann, D. J. ; Bey, I. ; Butler, T. ; Cofala, J. ; Collins, W. J. ; Derwent, R. G. ; Doherty, R. M. ; Drevet, J. ; Eskes, H. J. ; Fiore, A. M. ; Gauss, M. ; Hauglustaine, D. A. ; Horowitz, L. W. ; Isaksen, I. S. A. ; Krol, M. C. ; Lamarque, J.-F. ; Lawrence, M. G. ; Montanaro, V. ; Müller, J.-F. ; Pitari, G. ; Prather, M. J. ; Pyle, J. A. ; Rast, S. ; Rodriguez, J. M. ; Sanderson, M. G. ; Savage, N. H. ; Shindell, D. T. ; Sudo, S. E. Strahan K. ; Szopa, S.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. In: *J. Geophys. Res.* 111 (2006). <http://dx.doi.org/10.1029/2005JD006338>. – DOI 10.1029/2005JD006338 2
- [199] Tadic, J. ; Jurani, I. ; Moortgat, G. K.: Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-butanal and n-pentanal. In: *J. Photochem. Photobiol C* 143 (2001), S. 169–179 4.2
- [200] Takami, A. ; Kato, S. ; Shimono, A. ; Koda, S.: Uptake coefficient of OH radical on aqueous surface. In: *Chem. Phys.* 231 (1998), S. 215–227 2.1
- [201] Talukdar, R.K. ; Burkholder, J.B. ; Hunter, M. ; Gilles, M.K. ; Roberts, J.M. ; Ravishankara, A.R.: Atmospheric fate of several alkyl nitrates. Part 2. UV absorption cross-sections and photodissociation quantum yields. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997), S. 2797–2805 4.2
- [202] Thomas, K. ; Volz-Thomas, A. ; Kley, D.: Zur Wechselwirkung von NO₃-Radikalen mit wässrigen Lösungen: Bestimmung des Henry- und des Massenakkommodationskoeffizienten. Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 1993. – <http://books.google.de/books?id=Ip7VZwEACAAJ> 2.1
- [203] Thornton, J. ; Abbatt, J. P. D.: Measurements of HO₂ uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss. In: *J. Geophys. Res.* 110D (2005). <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD005402>. – DOI 10.1029/2004JD005402 2.1
- [204] Thornton, J. A. ; Kercher, J. P. ; Riedel, T. P. ; Wagner, N. L. ; Cozic, J. ; Holloway, J. S. ; Dubé, W. P. ; Wolfe, G. M. ; Quinn, P. K. ; Middlebrook, A. M. ; Alexander, B. ; Brown, S. S.: A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. In: *Nature* 464 (2010), S. 271–274 1
- [205] Tuckermann, M. ; Ackermann, R. ; Gözl, C. ; Lorenzen-Schmidt, H. ; Senne, T. ; Stutz, J. ; Trost, B. ; Unold, W. ; Platt, U.: DOAS-observation of halogen radical- catalysed Arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC campaign 1995 and 1996 in Ny-Alesand, Spitsbergen. In: *Tellus* 49b (1997), S. 533–555 1
- [206] Turberg, M.P. ; Giolando, D.M. ; Tilt, C. ; Soper, T. ; Mason, S. ; Davies, M. ; Klingensmith, P. ; Takacs, G.A.: Atmospheric chemistry of alkyl nitrates. In: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 51 (1990), S. 281–292 4.2
- [207] Tyndall, G.S.: CH₂OHCHO quantum yield in 700 Torr. – We found an average quantum yield in 700 torr air of >0.5 and a product yield consistent with: CH₂O + CO + 2 HO₂ 50% CH₃OH + CO 20% (assuming an overall quantum yield of around 0.7). 4.2
- [208] Vaghjiani, G.L. ; Ravishankara, A.R.: Absorption cross sections of CH₃OOH, H₂O₂ and D₂O₂ vapors between 210 and 365 nm at 297 K. In: *J. Geophys. Res.* 94 (1989), S. 3487–3492 4.2

- [209] Vogt, R. ; Crutzen, P.J. ; Sander, R.: A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. In: *Nature* 383 (1996), S. 327 – 330 2.1
- [210] Volkamer, R. ; Spietz, P. ; Burrows, J.P. ; Platt, U.: High-resolution absorption cross-sections of glyoxal in the UV-vis and IR spectral ranges. In: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 172 (2005), S. 35–36 4.2
- [211] von Glasow, R. ; Sander, R.: Variation of sea salt aerosol pH with relative humidity. 28 (2001), S. 247–250 6
- [212] Wagner, T. ; Platt, U.: Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere. In: *Nature* 395 (1998), S. 486 1
- [213] Watson, R. T. ; Machado, G. ; Fischer, S. ; Davis, D. D.: A temperature dependence kinetics study of the reactions of Cl ($^2P_{3/2}$) with O₃, CH₄, and H₂O₂. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), S. 2126 2
- [214] Wayne, L.G. ; Yost, D.M.: Kinetics of the rapid gas phase reaction between NO, NO₂, and H₂O. In: *J. Chem. Phys.* 19 (1951), S. 41 – 47 A.1
- [215] Wennberg, P.: Bromine explosion. In: *Nature* 397 (1999), S. 299–300 2
- [216] Wex, H. ; Kiselev, A. ; Stratmann, F. ; Zoboki, J. ; Brechtel, F.: Measured and modeled equilibrium sizes of NaCl and (NH₄)₂SO₄ particles at relative humidities up to 99.1 In: *J. Geophys. Res.* 110 (2005) 3.2.4, A.1
- [217] Wilmouth, D.M. ; Hanisco, T.F. ; Donahue, N.M. ; Anderson, J.G.: Fourier transform ultraviolet spectroscopy of the A $^2\Pi_{3/2} \leftarrow X \ ^2\Pi_{3/2}$ transition of BrO. In: *J. Phys. Chem.* 103 (1999), S. 8935–8945 4.2
- [218] Worsnop, D.R. ; Zahniser, M.S. ; Kolb, C.E. ; Gardner, J.A. ; Watson, L.R. ; Doren, J.M. van ; Jayne, J.T. ; Davidovits, P.: The temperature dependence of mass accommodation of SO₂ and H₂O₂ on aqueous surfaces. In: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), S. 1159–1172 2.1
- [219] Zangmeister, C. D. ; Turner, J. A. ; Pemberton, J. E.: Segregation of NaBr in NaBr/NaCl crystals grown from aqueous solutions: Implications for sea salt surface chemistry. In: *J. Geophys. Res. Lett.* 28 (2001), Nr. 6, S. 995. – doi:10.1029/2000GL012539 5.3
- [220] Zeldovich, I.A. B. ; Barenblatt, G. I. ; Librovich, V. B. ; Makhviladze, G. M.: Mathematical theory of combustion and explosions. New York : Consultants Bureau, 1985 2
- [221] Zetzsch, C. ; Behnke, W.: Heterogeneous photochemical sources of atomic Cl in the troposphere. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 488–493 1, 2
- [222] Zetzsch, C. ; Behnke, W.: Heterogeneous reactions of chlorine compounds. In: *The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions.* In: Niki, H. (Hrsg.) ; Becker, K. H. (Hrsg.): NATO ASI Series Bd. 7. Heidelberg : Springer, 1993, S. 291–306. – http://www.bayceer.uni-bayreuth.de/~zetzsch.cornelius/for763/chlorine_polar93.pdf 1, 2

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angeführten Quellen benutzt. Sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, habe ich als solche kenntlich gemacht. Ich erkläre außerdem, dass dies der erste Versuch ist, eine Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule nicht bestanden.

Bayreuth, den 21. Oktober 2013

Dipl.-Phys. Sergej Bleicher